Université des Sciences et de la Technologie
Houari Boumediene d'Alger

Faculté de Chimie

Département de Chimie Organique

HABILITATION UNIVERSITAIRE

Spécialité Chimie

Présentée par : **Dr. Barama Siham**

Devant le jury composé de:

Mr. Benchettara Abdelkader	Pr. Univ. USTHB	Président
Mr. Hamdi Boulam	Pr. ENSSMAL	Examinateur
Mr. Abdelatif Med-Lamine	MCA Univ. USTHB	Examinateur
Mr. Arous Omar	MCA Univ. USTHB	Invité
Mr. Bessekhouad Yassine	MCA ENSV	Invité
Mme. Oulad Daoud Fatima	MCA Univ. USTHB	Invitée

HABILITATION UNIVERSITAIRE EN CHIMIE

POUR L'OBTENTION DU GRADE MAÎTRE DE CONFERENCES-A

Thème:

Rôle et implication des espèces métalliques (La, Se, Rb) supportées sur argile intercalée au titane dans le piégeage photocatalytique des phosphates en milieu aqueux

Présentée par : Siham Barama

Samedi 01 juillet 2017

Collaboration

Informations générales

Nom et prénom : Barama siham

Lieu de naissance : Alger-Centre (Algérie)

Situation Familiale : Célibataire

Nationalité : algérienne

Fonction depuis 2003: Enseignante-chercheur(USTHB)

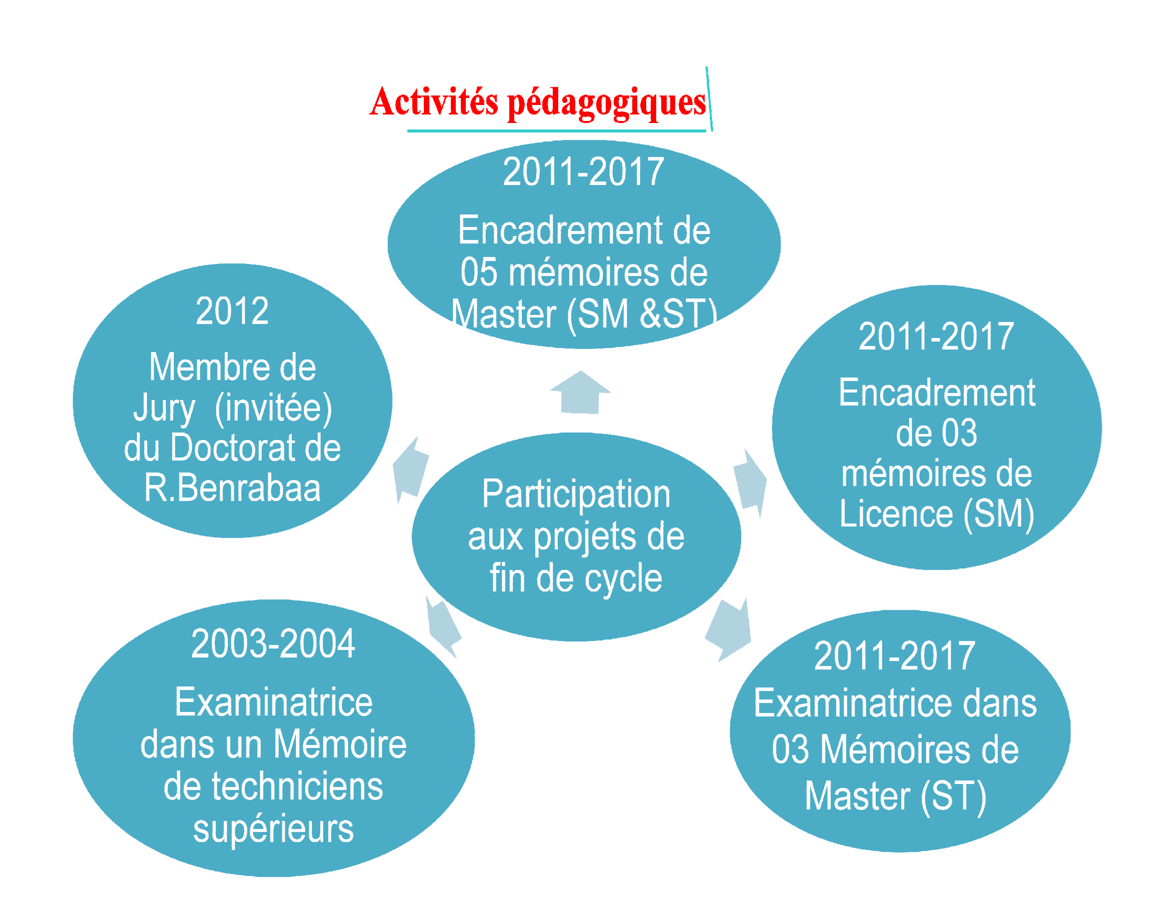
Grade académique: Maître de Conférences (classe B)

Grade de recherche: Chargée de Recherche

Informations générales

- **Formation continue en discipline «Catalyse» (Magister, Doctorat & Habilitation) , spécialité: Chimie, département COA.**

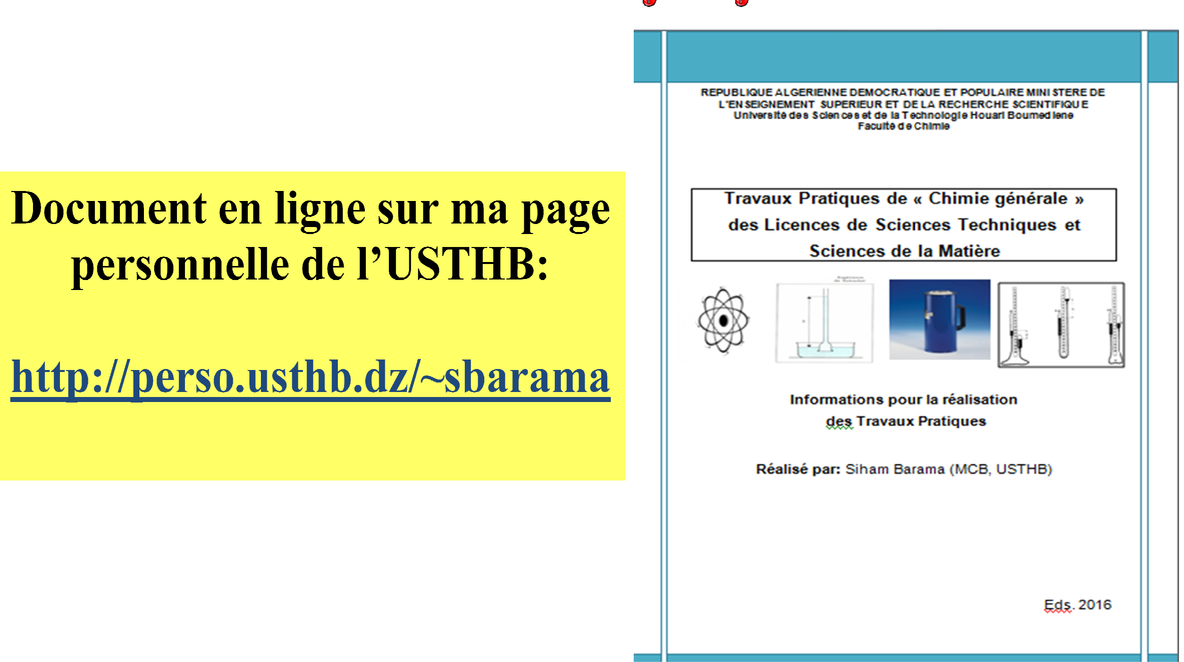
- **Depuis 2009, membre du Laboratoire des Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique de l'USTHB (acronyme: LMCCCO) et membre actif de l'Equipe N° 4 - LMCCCO http://www.lmccco.usthb.dz/spip.php?rubrique8**



Activités pédagogiques

Recueil de Travaux Pratiques à caractère pédagogique

Période de réalisation: juin-juillet 2016



Synthèse des travaux scientifiques

08 Publications scientifiques internationale jusqu'à l'Habilitation Universitaire:

1. **S. Barama,** C. Dupeyrat-Batiot, M. Capron, E. Bordes-Richard, O. Bakhti-Mohammedi ,Catalysis Today, Volume 141, Issues 3–4 (2009) pp. 385-392, Impact factor=3.5.

2. M. Roussel, **S. Barama**, A. Löfberg, S. Al-Sayari, K. Karim, E. Bordes-Richard, Catalysis Today, Volume 141, Issues 3–4 (2009) pp. 288-293, Impact factor=3.5.

3. H. Boukhlouf, R. Benrabaa , **S. Barama** , A. Barama , Materials Science Forum, 609 (2009) pp. 145-148, Impact factor=0.29.

4. R. Benrabaa, H. Boukhlouf, **S. Barama**, E. Bordes-Richard, R. N. Vannier, A. Barama, Catalysis letters 142 (2012) 42-49, Facteur d'impact= 2.3, Springer

5. Yasmina Hammiche-Bellal, Amel Benadda , Laaldja Meddour-Boukhobza, **Siham Barama**, Amar Djadoun , Akila Barama, Catalysis Communications 42 (2013) 62-67, Facteur d'impact=3.6, Elsevier.

6. **Siham Barama**, Anne Davidson, Akila Barama, Hamza Boukhlouf, Sandra Casale, Christophe Calers, Dalil Brouri, Cyril Domingos, Amar Djadoun, Comptes Rendus de Chimie, 20 issue1 (2017) 07-19, Facteur d'impact=1.73, Elsevier.

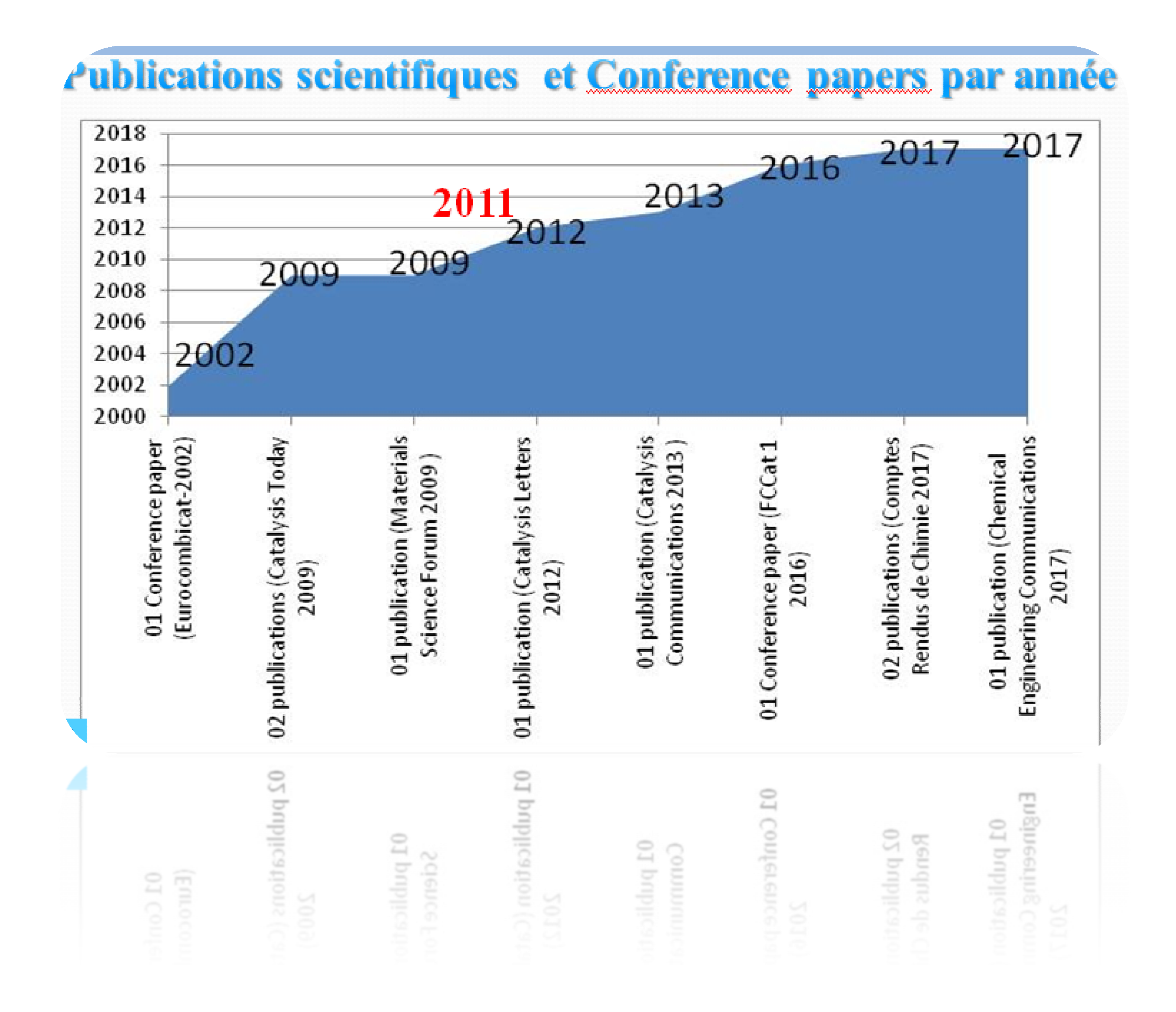
7. Ahmed-S. Al-Fatesh, **Siham Barama**, Ahmed-A. Ibrahim, Akila Barama, Wasim-Ullah Khan & Anis Fakeeha, Chemical Engineering Communications, In Press, Available online (Mars 2017), Facteur d'impact=1.4, Taylor & Francis.

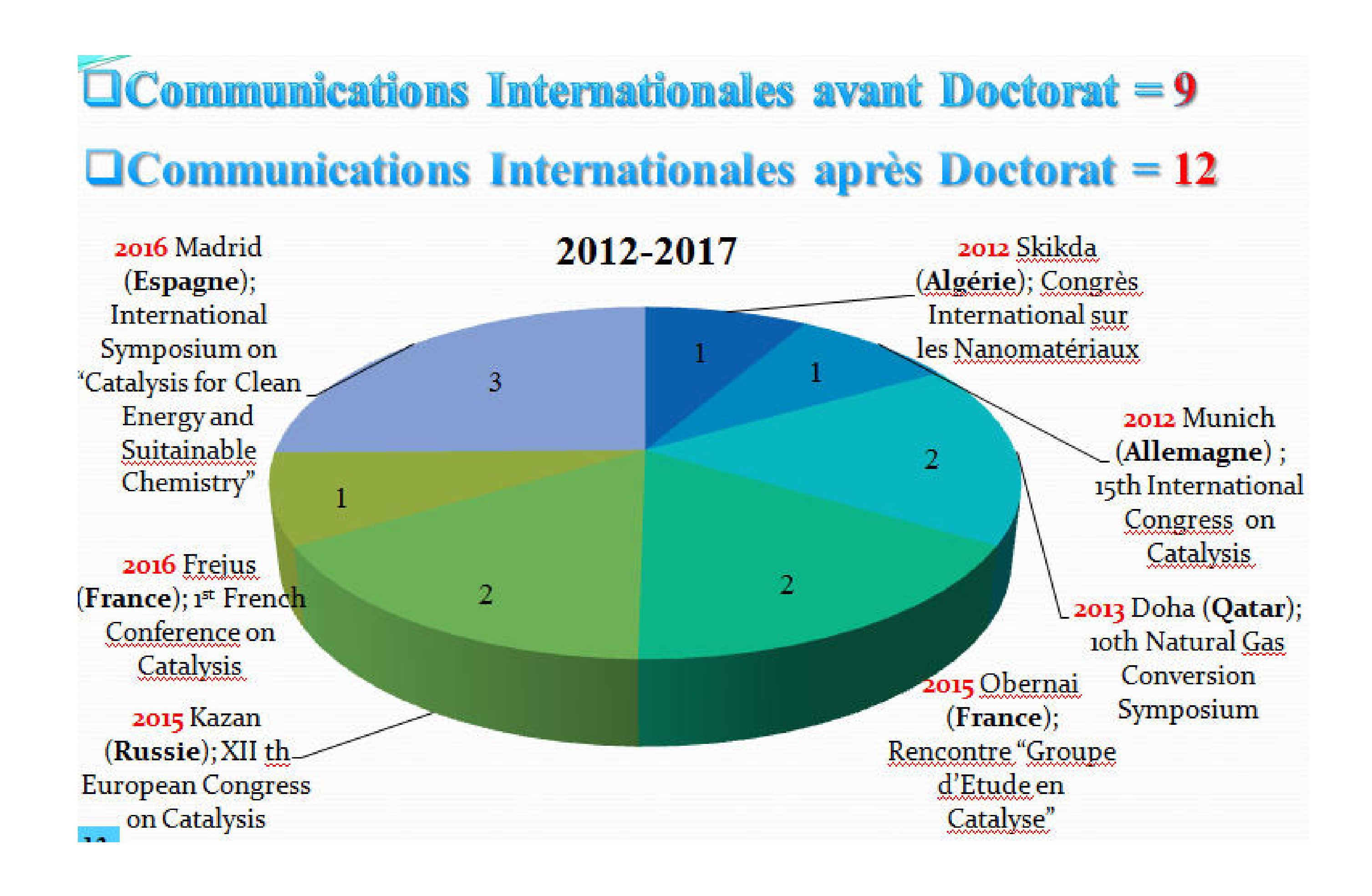
8. Hassiba Messaoudi, Sébastien Thomas, Abdelhamid Djaidja, Samira Slyemi, Redouane Chebout, **Siham Barama**, Akila Barama, Fouad Benaliouche. Comptes Rendus Chimie, In Press, Available online (April 2017), Facteur d'impact=1.73, Elsevier.

Membre de 05 Projets et Programmes de Recherches:

1. CNEPRU, Projet N° E1602/04/02 : «Valorisation des hydrocarbures C1-C6 en oxydation ménagée et isomérisation » **Année : 2002-2004**, USTHB.
2. L'accord CMEP 04 MDU 617 : «Oxydation ménagée du gaz nature (méthane, éthane) par le dioxyde de carbone et/ou l'eau», **Année: 2003-2006**, organisme: Algérie (USTHB)-France (ECPM).
3. CNEPRU, Projet N° E00220080068 : « Elaboration de matériaux poreux pour l'activation et la transformation des hydrocarbures C1-C7 » **Année: 2009-2011**, organisme: USTHB.
4. PNR 11 (Projet N° 013) : « Matériaux catalytiques et reformage des hydrocarbures » **Année: 2011-2013**, organisme: USTHB.
5. CNEPRU (Projet N° E00220120085) : « Développement de matériaux pour la transformation des hydrocarbures et la dépollution » **Année: 2013-2016**, organisme: USTHB.

Un total de 21 communications internationales (dont 12 après mon doctorat).



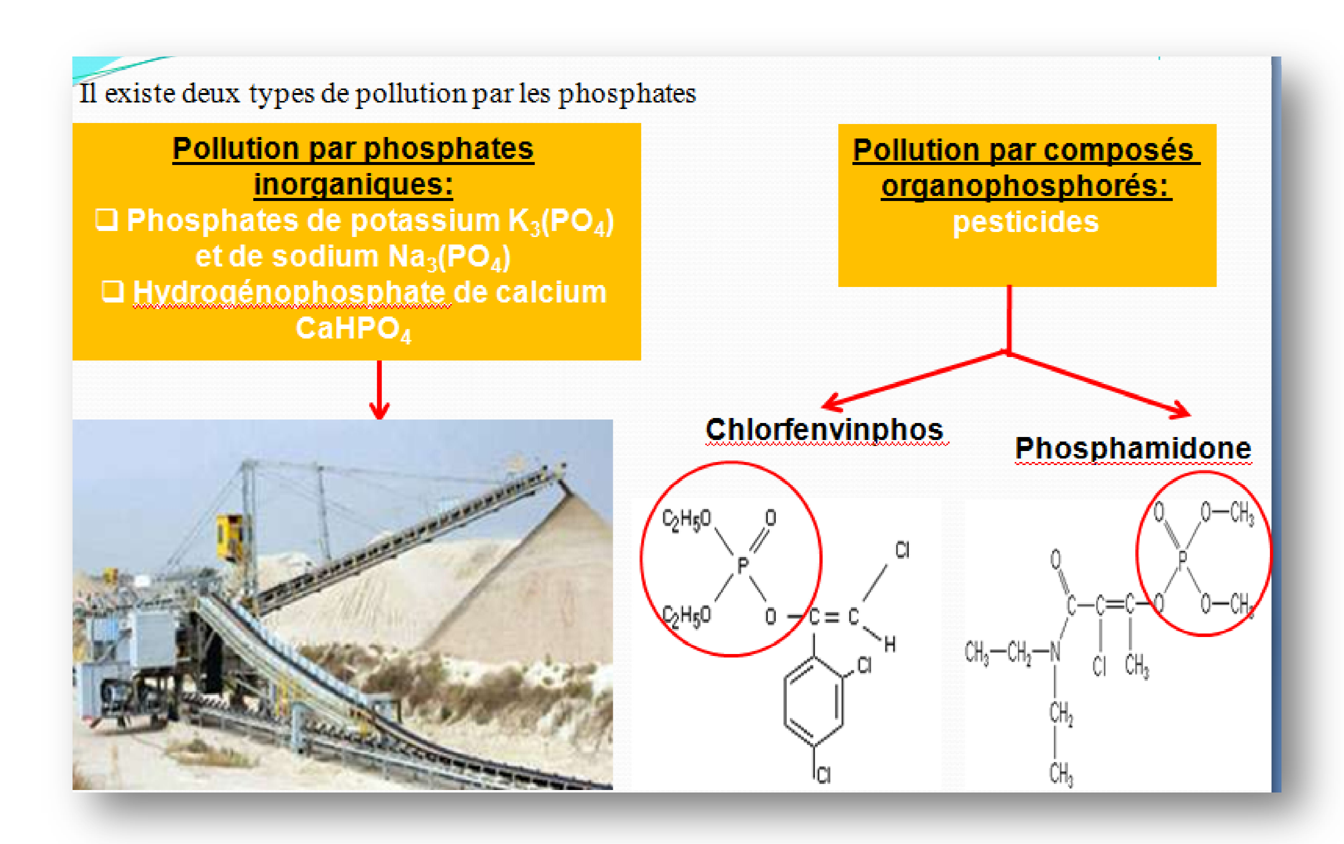

Communications Internationales avant Doctorat = 9
Communications Internationales après Doctorat = 12
2012-2017
2016 Madrid (Espagne); International Symposium on "Catalysis for Clean Energy and Suitainable Chemistry"
2012 Skikda (Algérie); Congrès International sur les Nanomatériaux
2012 Munich (Allemagne) ; 15th International Congress on Catalysis
2013 Doha (Qatar); 10th Natural Gas Conversion Symposium
2015 Obernai (France); Rencontre "Groupe d'Etude en Catalyse"
2016 Frejus (France); 1st French Conference on Catalysis
2015 Kazan (Russie); XII th European Congress on Catalysis
1
1
2
2
2
1
3

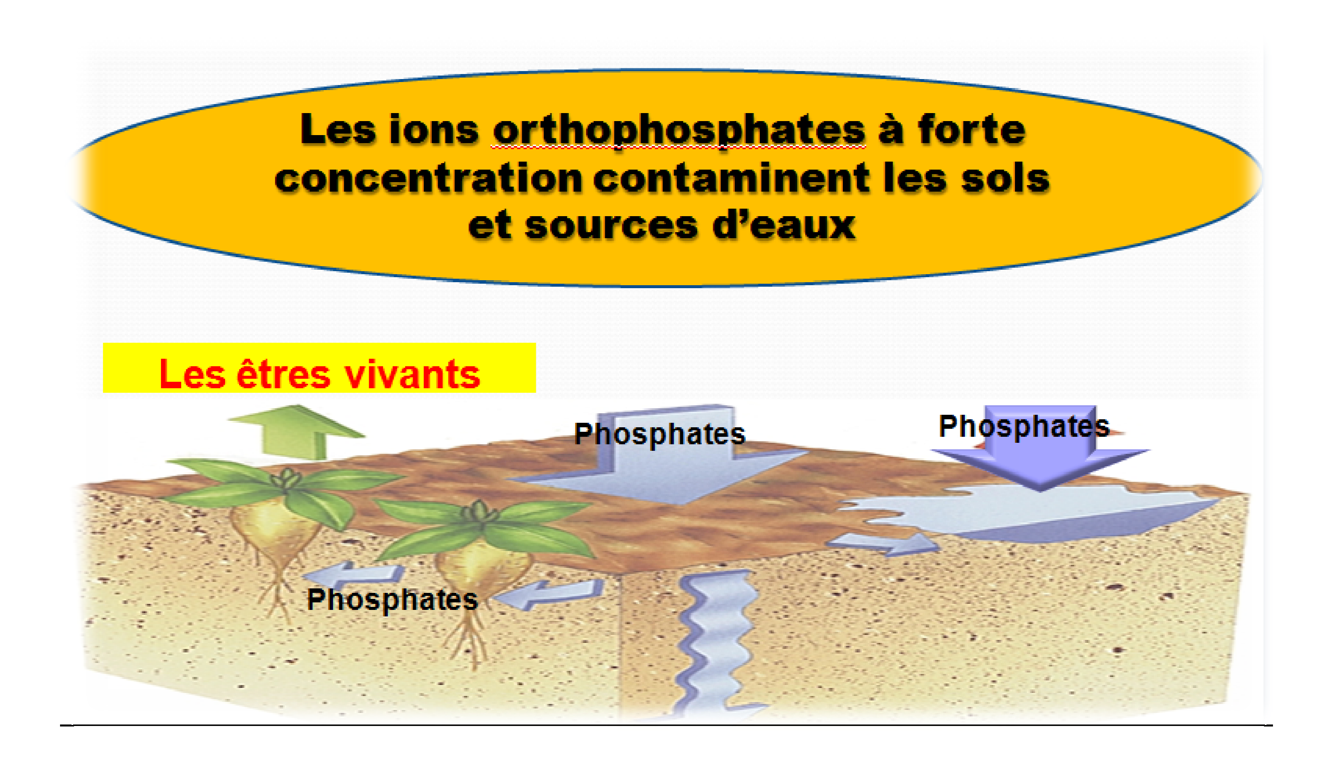
Rôle et implication des espèces métalliques (La, Se, Rb) supportées sur argile intercalée au titane dans le piégeage photocatalytique des phosphates en milieu aqueux

Table des matières :

I. Introduction générale.

Dans ce présent mini-travail de recherche, préparé dans le cadre d'une Habilitation Universitaire, nous avons élaboré des nanomatériaux à base de TiO_2 pour une application dans le traitement d'une eau contaminée aux orthophosphates. L'utilisation de l'argile intercalée comme support poreux s'est avérée indispensable pour stabiliser les nanoparticules d'oxyde de titane (TiO_2). Deux volets seront présentés dans ce travail, le premier consiste à transformer une eau polluée en une eau douce réutilisable, le deuxième volet concernera la récupération des orthophosphates en milieux aqueux. Le traitement photocatalytique se présente comme un procédé de choix pour la purification des eaux usées et la récupération des sels phosphates.




Les ions orthophosphates à forte concentration contaminent les sols et sources d'eaux
Les êtres vivants
Phosphates
Phosphates
Phosphates

Un excès de phosphates peut être nocif pour l'organisme humain
Le système urinaire
Reins
Calculs
Contribue à la diminution de la densité minérale osseuse
26

I.1. Historique de la photocatalyse hétérogène.

Qu'est-ce que la photocatalyse ?, Considérée comme une discipline à part entière du domaine de la catalyse hétérogène, le principe de la photocatalyse est proche de celui de la catalyse hétérogène, il repose sur l'activation d'un semi-conducteur à l'aide de l'énergie ***E=h×υ*** apportée par une lumière excitatrice. Ce semi-conducteur est considéré comme un catalyseur (photocatalyseur) où la réaction d'oxydoréduction se déroule à la surface du solide impliquant des espèces cationiques, des lacunes électroniques et une certaine délocalisation électronique dans la bande de valence. Suite à l'excitation du photocatalyseur par une lumière, l'échantillon devient photoconducteur avec passage d'électrons $\mathbf{e}^-$ de la bande de valence (**BV**) vers la bande conductrice (**BC** et la création de «trous d'électrons» $\mathbf{h}^+$ dans la bande de valence), ces électrons traversent la bande interdite (band-gap en anglais)selon le mécanisme de la figure1. La théorie électronique de la catalyse tente d'expliquer ce phénomène par l'utilisation de l'oxygène moléculaire adsorbé et rendu labile à la surface de l'échantillon pendant l'irradiation sous lumière (UV, visible ou UV-visible). Ces espèces d'oxygène pourraient constituer des espèces actives intervenant dans les réactions photocatalytiques : oxydation des composés organiques, récupération de métaux lourds…etc.

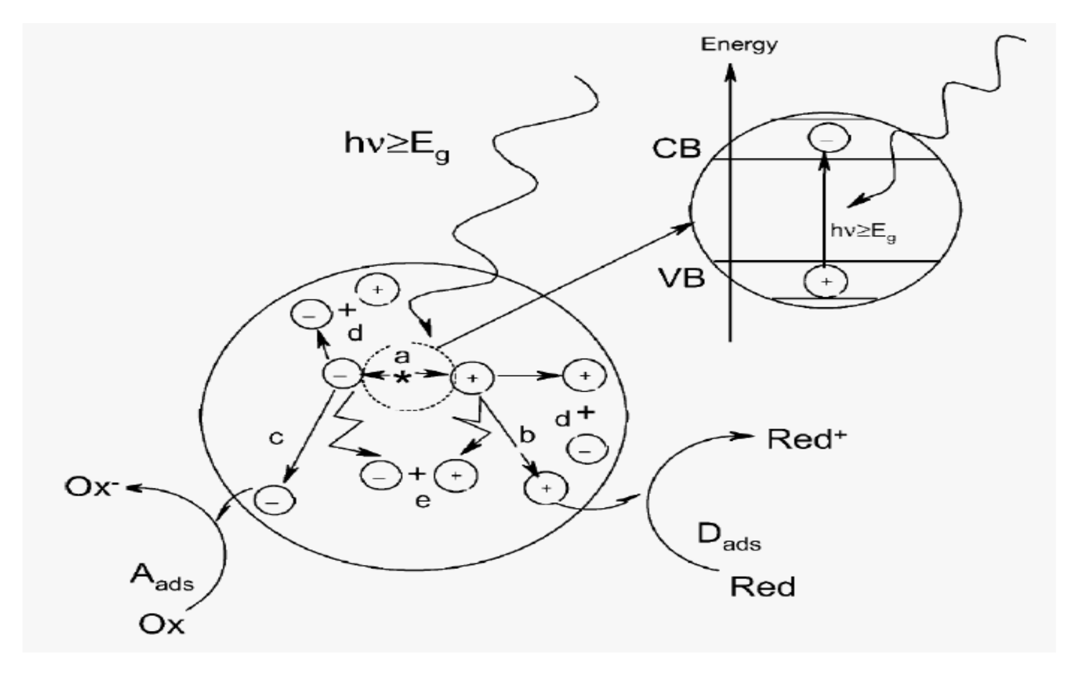


Figure 1:Mécanisme en photocatalyse hétérogène aux limites de la bande interdite (band-gap).

I.2. Ressources en eau et consommation.

La dépollution des eaux usées et la protection des ressources en eau sont devenues des préoccupations majeures pour l'amélioration effective de la qualité de vie et pour un développement durable. L'eau est utilisée dans de nombreux secteurs: activités urbaines (domestique), agricoles et industrielles. La croissance quasi-exponentielle de la population humaine et l'intensification des activités agricoles et industrielles conduisent à une augmentation continue de la demande en eau douce. Au niveau mondial, 70 % des consommations d'eau sont pour le secteur agricole, 11 % sont pour répondre aux exigences urbaines et 19 % sont pour les besoins industriels **[1]**. La répartition de la consommation d'eau douce par les différents secteurs est représentée sur la figure 2. Le développement de nouvelles technologies de traitement des eaux douces et des eaux usées sont devenus les principaux enjeux environnementaux du 21ème siècle, la photocatalyse est donc, l'une de ces solutions très prometteuses de l'avenir pour préserver l'eau de notre planète.

Si l'eau est très présente sur la terre, 97 % de la ressource aquatique est de l'eau salée et 2 % est présente sous forme de glace (pôles nord et sud), en effet, il ne reste environ que 1% d'eau sous forme d'eau douce à l'état liquide. Les eaux douces exploitées ont une origine continentale:

- Les eaux de précipitation atmosphérique
- Les eaux de surface, telles les rivières et lacs
- Les eaux souterraines (aquifères ou réservoirs des roches), captées par des sources naturelles (grottes) ou par des forages.

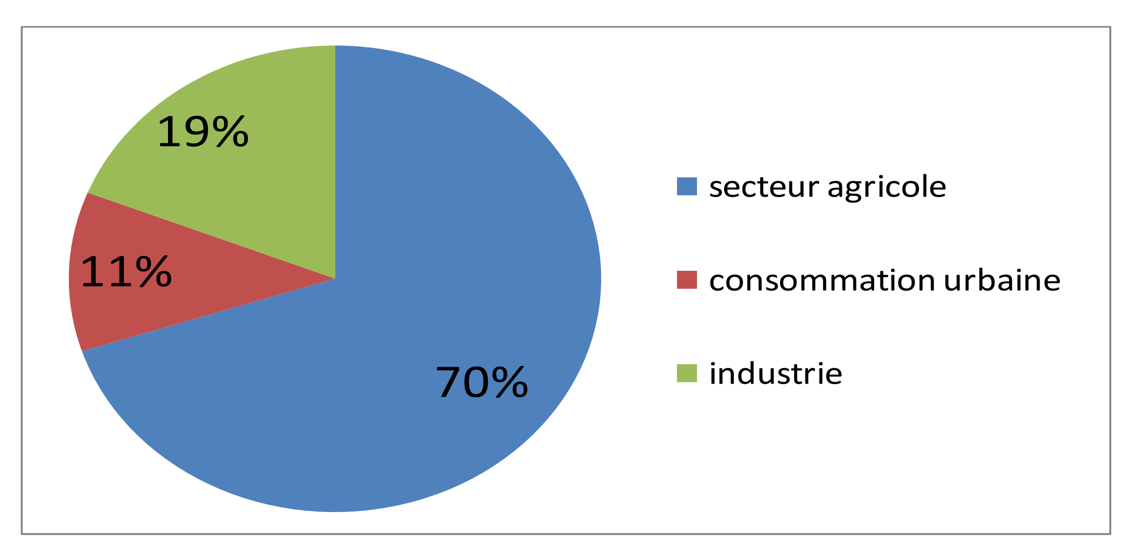


Figure 2 : Répartition de la consommation d'eau selon les secteurs d'utilisation.

I.3. Propriété de l'eau et son utilisation en tant que solvant.

L'eau (H_2O) est une molécule très stable, c'est le liquide le plus couramment utilisé comme milieu de dispersion en chimie inorganique du fait de son exceptionnel pouvoir de dissolution des sels minéraux. L'eau est le solvant par excellence de nombreux substrats et elle constitue le milieu réactionnel le plus couramment utilisé aussi bien au laboratoire qu'à l'échelle industrielle. L'aptitude de l'eau à dissoudre des solides ioniques et covalents provient de deux caractéristiques principales: la forte ***polarité*** de la molécule H_2O (***μ =1,84 Debye***) et la ***constante diélectrique*** élevée de ce liquide (*ε = 78,5*).La forte polarité de la molécule d'eau lui confère un bon pouvoir polarisant et ionisant.

I.4. Récupération des phosphates (matière première en Algérie).

Le procédé communément utilisé pour le traitement des phosphates en milieu aqueux est purement récupératif, car les phosphates ne sont ni oxydables-réductibles, ni destructifs, ceci est dû à leur composition chimique très stable. La molécule de phosphate est un composé possédant trois atomes d'oxygène et d'un atome de phosphore, cette molécule minérale est un élément essentiel à la croissance des plantes et des êtres vivants. Le cycle phosphaté est une boucle qui tourne à l'infini et est un circuit fermé. Ce cycle débute par la présence initialement des phosphates dans les sédiments (roches), puis ces minéraux seront véhiculés par les plantes qui composent la flore, enfin, ces plantes seront consommées par les animaux et les êtres humains. Ces dernières années, l'industrialisation, en particulier en Algérie, a accidentellement bouleversé cet équilibre ; selon les statistiques, l'Algérie est le quatrième producteur mondial de phosphates bruts (production localisée principalement dans la région de Skikda). Parmi les principaux problèmes de pollution liés à l'utilisation des phosphates, on peut citer : (i)l'utilisation d'espèces phosphatés sous forme engrais dans l'agriculture **[2]**, (ii) des déchets de phosphates provenant des détergents et produits de lessive et déchets miniers **[3]** et (iii) enfin les rejets de phosphates par les industries métallurgiques **[4]**.

Parce que le prix des phosphates augmente régulièrement, divers traitements ont été mis au point pour leur récupération. Les méthodes utilisées incluent des traitements biologiques **[5]**, des traitements physiques **[6]**, des traitements chimiques tels que la précipitation ou la cristallisation des solides contenant des phosphates comme par exemple le phosphate de Ca **[7, 8]**. L'adsorption chimique est relativement le procédé le moins couteux et

le plus efficace [9], cependant, la photocatalyse reste la technique la plus prometteuse car dans ce procédé, le polluant de l'eau est adsorbé et oxydé ou juste fixé sur un photocatalyseur en présence d'un rayonnement UV avec une cinétique plus rapide.

Pour améliorer la récupération des phosphates, plusieurs matériaux actifs ont été étudiés au cours des dernières années, en particulier: un enduit naturel ferrique [10], la bauxite [11], les cendres de charbon (coke)issus de la combustion du pétrole [12], la goethite [13],espèces lanthane imprégnées sur gel de silice [14], la calcite naturel [15], espèces oxydes B_2O_3 imprégnées sur des verres de borosilicate [16], sépiolite riche en calcium naturel [17], vesuvianite naturel [18] argiles bentonite naturelles dopé au lanthane [19].

I.5. La bande interdite des semi-conducteurs et choix de TiO_2.

Plusieurs oxydes ou sulfures semi-conducteurs ont une large bande interdite (E_g) suffisante pour permettre le processus photocatalytique comme TiO_2 ; ZnO ; CdS ; ZnS ; WO_3 ; $SrTiO_3$; SnO_2 et Fe_2O_3. Un semi-conducteur est caractérisé par sa capacité à adsorber simultanément deux réactifs, qui peuvent être réduits et oxydés par une activation photonique grâce à une absorption efficace $\mathbf{h \times \upsilon \geq E_g}$.

La figure 3 montre les différentes bandes interdites de plusieurs semi-conducteurs et quelques potentiels standards de couples redox. La capacité d'un semi-conducteur à subir le transfert d'un électron photo-induit vers un substrat adsorbé est gouverné par la position des bandes d'énergie du semi-conducteur et du potentiel redox de l'adsorbat. Afin de réduire une espèce chimique, la bande de conduction **BC** du semi-conducteur doit être plus négative que le potentiel redox de l'espèce chimique. A l'inverse, pour oxyder une espèce adsorbée, le potentiel de la bande de valence **CV** du semi-conducteur doit être plus positif que le potentiel redox de l'adsorbat.

Le dioxyde de titane TiO_2 apparait comme étant le plus intéressant, c'est un semi-conducteur stable, non toxique, disponible et peu couteux. Dans la série des oxydes, TiO_2 est le plus inerte et non sensible aux phénomènes de corrosion chimique, il est utilisé en photocatalyse sous deux formes cristallines: ***Anatase et Rutile***, l'anatase étant la forme allotropique la plus active. Pour la forme anatase qui possède une différence de potentiel de bande de valence égale à 3,2eV, la variation des potentiels 3,2 eV/NHE > E ($OH\bullet/OH^-$) > 3,2 eV (O_2/H_2O) montre que le potentiel redox élevé de la bande de valence favorise les transferts d'électrons des substances adsorbées vers le semi-conducteur (selon processus d'oxydation) et le potentiel de la bande de conduction sera légèrement négatif puisque –0,1eV(NHE) < E(E(H^+/H_2) < E($O_2/HO_2\bullet$) permet de réduire les protons ou l'oxygène [20].

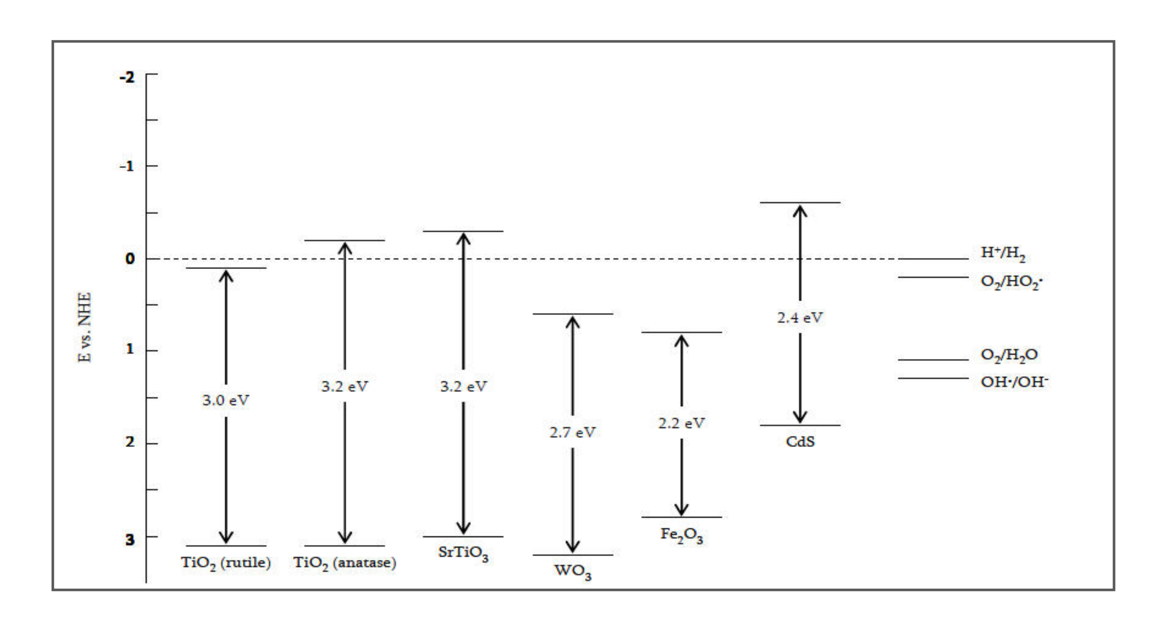


Figure 3 : Position des bandes de valences de conduction pour différents semi-conducteurs en comparaison avec différents couples redox à pH=0 [20].

I.6. Différentes structures cristallographiques de TiO_2.

Le dioxyde de titane TiO_2 existe principalement sous forme de trois structures cristallographiques (figure 4), nous citons : (a) l'anatase (système cristallin: quadratique), (b) le rutile (système cristallin: quadratique) et (c) le brookite (système cristallin: orthorhombique), cette dernière structure est très difficile à synthétiser en laboratoire [20]. Les trois structures cristallines sont formée d'octaèdres TiO_2^{6-} et ne diffèrent que par l'arrangement de ces octaèdres et par les distordions de chaque octaèdre. Les deux formes cristallines anatase et le rutile sont communément utilisés en photocatalyse, en effet, l'anatase montre une plus grande activité photocatalytique pour la plupart des réactions. Il a été suggéré que cette augmentation de la photo-réactivité serait due à un niveau d'hydroxylation important, c'est-à-dire à un nombre de radicaux $OH^{-}\bullet$ présents à la surface du catalyseur plus élevé.

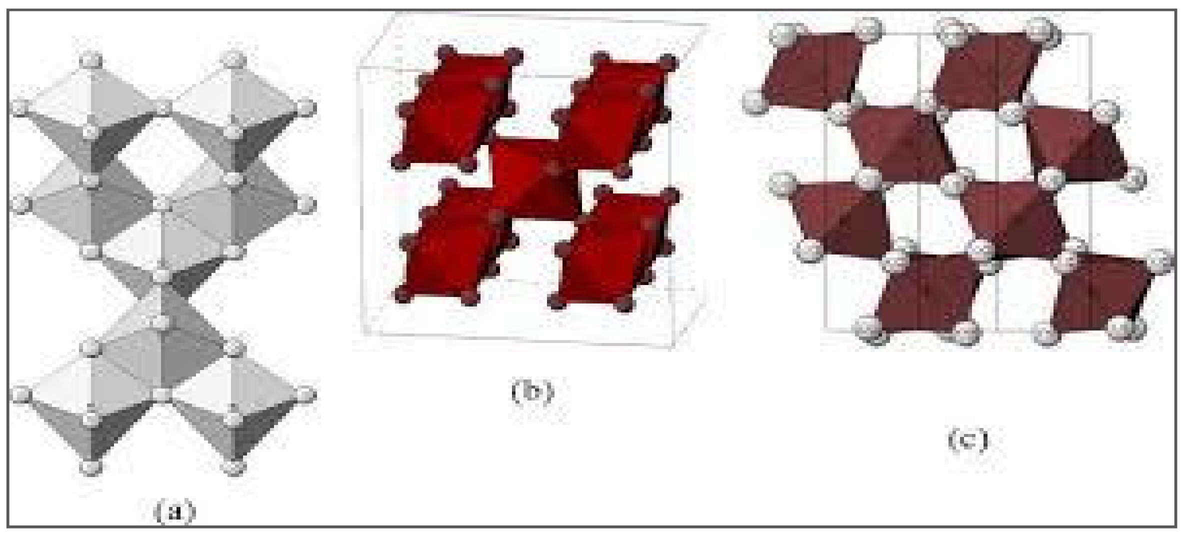


Figure 4 : Structures cristallographiques de TiO_2: (a) l'anatase, (b) le rutile et (c) le brookite [20].

II. Partie expérimentale.

II.1. Préparation des catalyseurs.

L'argile naturelle a été fournie par la mine Roussel-II de la région de Maghnia (Nord-Ouest Algérie).Cette argile de type montmorillonite est d'une couleur gris-blanc. Des impuretés inorganiques ont été identifiées tels: le quartz (a-SiO_2) et feldspath ($NaAlSiO_4$) **[21]**. L'argile naturelle a été soumise à la sédimentation mise 24 h dans de l'eau distillée et l'opération est répétée deux fois) pour enlever une importante quantité d'impuretés de Limon (Limon=quartz (sable)+feldspath). L'étape suivante est appelée l'homo-ionisation, elle consiste à échanger tous les diverses cations présents dans l'argile par des cations de sodium identique. Dans un grand récipient en verre ou en plastique, une quantité de 400 g d'argile a été mise en suspension dans une solution de NaCl (1M) sous température ambiante pendant 7 jours. Nous avons extrait le solide par décantation puis séparé en plusieurs fractions en utilisant la ***Méthode de Stokes***. Le principe de ce procédé est simple, il consiste à mettre la suspension argileuse dans différents cylindres gradués de 1000mL puis après décantation de quelques heures, nous prélevons (par siphonage) les fractions d'agrégat sélectionnées à 2 mm de la graduation supérieure. Enfin, l'argile sodique est récupérée par centrifugation (4000 rpm chaque15 min) et le précipité lavé à l'eau distillée et séché à l'étuve (80°C).

L'argile intercalée au titane a été préparée selon les étapes de la figure 5A. Le matériau final obtenu sera noté Ti-PILC (PILC: Pillared Clays, en nomenclature anglaise) et sera utilisé

comme support de phase métallique active (figure 5B). Ti-PILC a été obtenu en ajoutant goutte à goutte une solution aqueuse du complexe de Ti-polymère à la suspension sodique d'argile. Le complexe polymérique de titane a été préparé par ajout de 120 mL d'une solution HCl (6mol.L^{-1}, HCl (37%, Prolabo) à 44 mL de $TiCl_4$ pur (99%, Fluka), avec une vitesse d'écoulement de 14,7 mL.min^{-1}. Le complexe a été ajouté à la suspension d'argile sodique grâce à une pompe péristaltique (avec une vitesse de 8 mL.min^{-1}) sous agitation pendant 24 heures et dans des conditions ambiantes (1atm, 25°C). Enfin, le complexe en solution obtenu a été abandonné pour maturation pendant 36 h. Le rapport molaire H^+ / Ti^{4+} a été fixé à 1,8.
Après centrifugation (3000 rpm pendant 15 min) avec deux cycles de lavage, Ti-PILC a été séché à 80°C pendant 24 heures et calciné à 450°C à l'air pendant3heures (vitesse=5C°/min). La proportion de titane a été mesurée par fluorescence-X (FX). Pour le solide Ti-PILC calciné, la valeur trouvée est de 60 mmoles/g de Ti^{4+}.

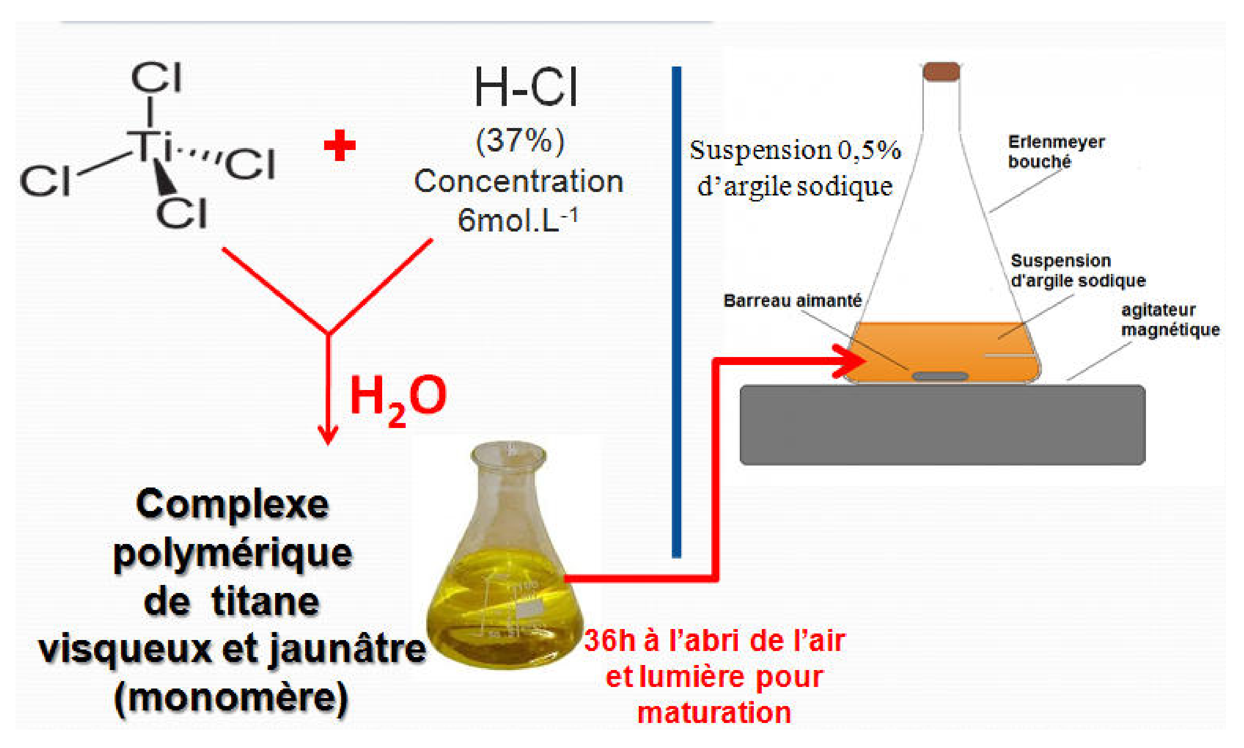


Figure 5A : Intercalation de l'argile par le complexe polymérique de titane .

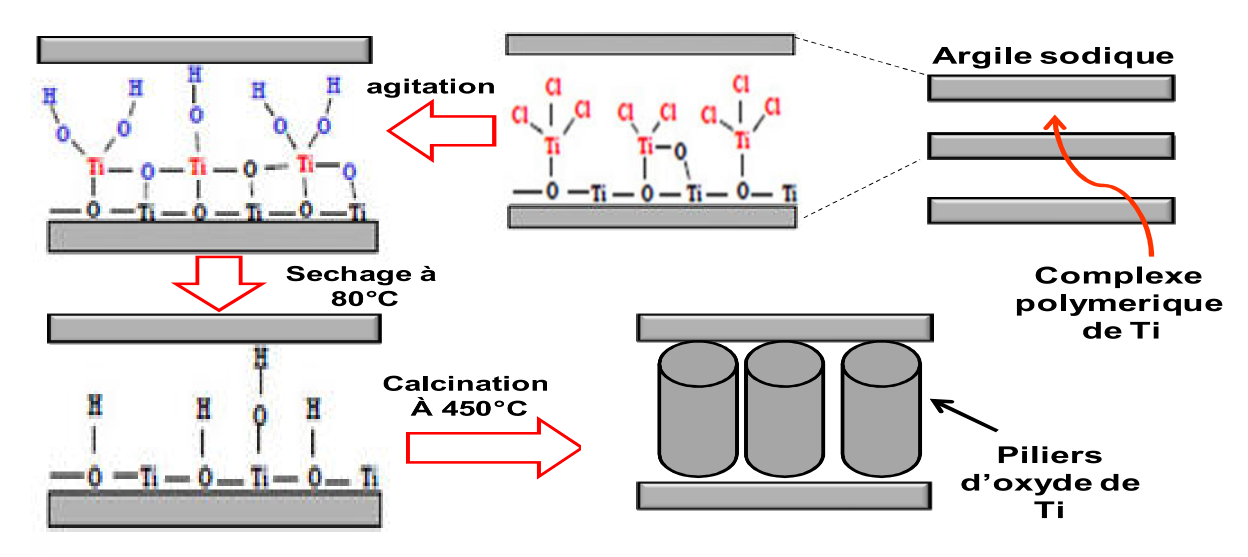


Figure 5B : Différentes étapes suivies pour la synthèse du support Ti-PILC calciné.

La dernière étape concerne la préparation des catalyseurs supportés. La préparation consiste à additionner les espèces métalliques "Me" (Me: La, Se ou Rb) au support Ti-PILC. Une quantité de $La(NO_3)_3.6H_2O$ (Sigma-Aldrich) ou de SeO_2(Sigma-Aldrich) ou de RbCl (Sigma-Aldrich)est pesée et dissoute dans un volume d'eau distillée pure pour obtenir une solution de concentration molaire 0,5 $mol.L^{-1}$. Ces trois solutions sont dispersées sur une quantité de Ti-PILC calciné dans un rapport atomique fixe de 3% (poids/poids) en espèce métallique. Les suspensions obtenues sont soumises à un traitement dans un bain à ultrasons (25 KHz, Eulma S10H) à 40°C pendant 24 heures. Cette opération est suivie d'une centrifugation (3000 rpm, 15 min) et le produit obtenu est lavé deux fois avec 120 ml d'eau distillée. Les solides récupérés sont séché à 80°C pendant la nuit. Les trois catalyseurs solides sont calcinés sous air à 450°C pendant 3 heures (vitesse=5°C/min) et étiquetés «Me/Ti-PILC» (avec Me: La, Se ou Rb).

II.2. Préparation de la solution polluée.

Une eau distillée avec une faible dureté (<7) a été utilisée pour la préparation de la solution polluée au lieu d'une eau minéralisée et ceci afin d'éviter toute précipitation d'espèces de phosphate avec les cations Ca^{2+} et cations Mg^{2+} (potentiellement présents dans les eaux minéralisées). Dans ce travail, la solution utilisée pour l'étude de récupération des phosphates a été préparée par dilution dans l'eau de l'acide phosphorique H_3PO_4 (88%, Sigma Aldrich), à une concentration de **75,97g/L (ou 6,87.10^{-3} mol/L de phosphore), avec un pH de 1,36**.

En chimie inorganique (selon les databases), le triacide H_3PO_4 possède trois valeurs de pKa détaillés comme suit:

(1) $H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+$ ($pKa_1 = 2.12$)

(2) $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+$ ($pKa_2 = 7.21$)

(3) $HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+$ ($pKa_3 = 12.67$)

A ces valeurs de concentration et de pH, les espèces phosphates les plus plausiblement présents en solution sont les dihydrogénophosphates ($H_2PO_4^-$) et la condensation de ces espèces phosphates reste peu probable. Cette concentration de phosphates a été choisie sur un modèle pouvant correspondre à une contamination d'une source d'eau proche des mines de phosphates de la région de Skikda (Algérie).

Pour quantifier les espèces phosphates, nous avons utilisé un spectromètre UV-vis (Jasco-630 V) pour la détection de la bande d'absorption correspondant à la transition électronique π-π^* apparaissant dans la double liaison P=O de l'ion phosphate. Le maximum de cette bande est centré soit à 250 soit à260 nm en fonction de la concentration des phosphates dans l'eau et par conséquent en fonction du pH de la solution polluée. En utilisant la relation de Beer-Lambert, la courbe d'étalonnage (calibration) a été tracée et une droite a été obtenue en considérant l'intensité de l'absorption maximale (position qui dépend du pH) en fonction de la concentration. A une absorbance expérimentale mesurée, on a pu déterminer et déduire à partir de la pente de la droite, la concentration réelle en phosphates exprimée en poids par litre (g/L).

II.3. Réacteur photocatalytique utilisé.

Le schéma de la figure 6 montre le réacteur en agitation continue utilisé dans ce présent travail, pour les tests de déphosphatation d'une eau contaminée. Ce réacteur est constitué d'une chemise intérieure cylindrique en téflon et d'une couverture en acier inoxydable. L'ensemble contient une lampe UV avec comme source excitatrice UV-A de longueur d'onde 365 nm. Nous avons utilisé 200 mg de catalyseur solide et 100mL de la solution polluée en H_3PO_4. Nous avons introduit l'ensemble dans le réacteur photocatalytique et attendu un temps de 60 min dans l'obscurité pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Le réacteur est ensuite irradié avec une double excitation de deux lampes UV(sous forme de tube linéaire, de marque Philips, de puissance totale 5W optique, 70mm de longueur). Les aliquotes de la solution ont été recueillies au moyen d'une seringue équipée d'un disque de membrane filtrante de 0,25

mm de porosité. L'évolution des concentrations des espèces phosphates avec le temps a été étudiée en absence et en présence du rayonnement UV-A.

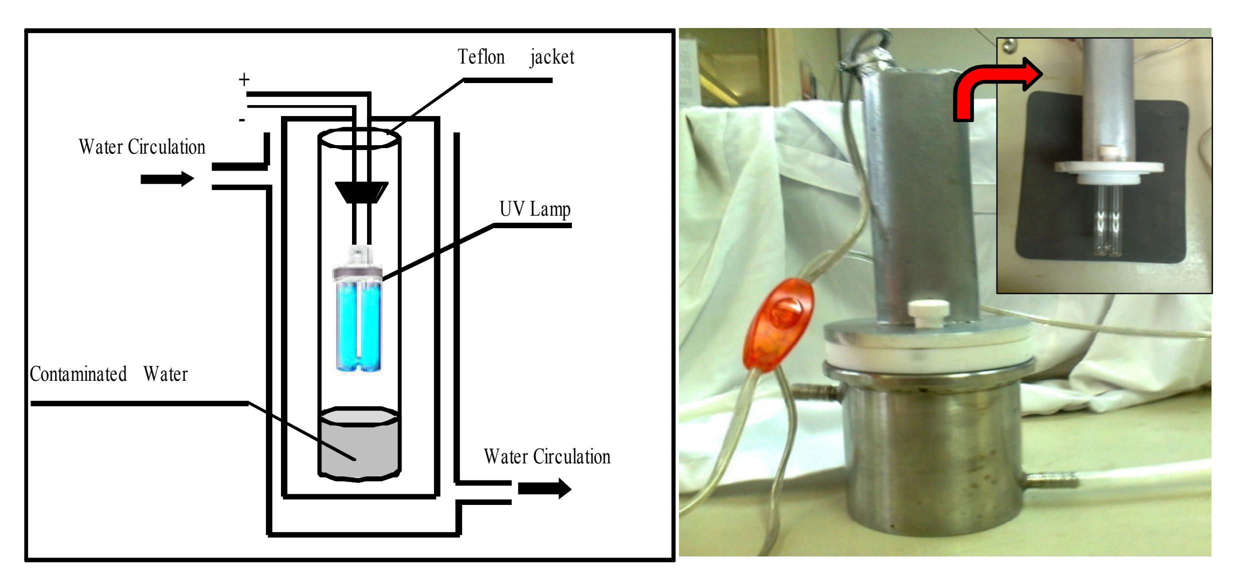


Figure 6 : Réacteur utilisé dans la déphosphatation photocatalytique d'une eau contaminée.

II.4. Caractérisations physicochimiques des catalyseurs.

Les catalyseurs ont été caractérisés par différentes méthodes physicochimiques d'analyses: (1) fluorescence X, (2) Spectroscopie photo-électronique des rayons X (XPS), (3) diffraction des rayons X, (4) Microscopie électronique à transmission (MET) à haute résolution accompagnée d'une analyse EDS, (5) Microscopie électronique à balayage, (6) analyses de surfaces BET et (7) spectroscopie UV-vis.

II.4.a) Comparaison des compositions atomiques par Fluorescence-X (FX).

Dans le tableau 1 sont regroupées les compositions chimiques obtenues par FX pour l'argile sodique, Ti-PILC et les trois catalyseurs Me/Ti-PILC. Les différences observées dans la composition en Si et Al entre argile brute et l'argile sodique peuvent être associées soit à l'étape de purification sodique(en raison de l'élimination des traces de quartz) soit à une faible désalumination de l'argile. En comparant l'argile sodique et Ti-PILC, on note une nette augmentation de la proportion atomique en Ti qui passe de 0,12 à 19,8%. Une diminution des proportions atomiques de Al et Si, sont également observées.

Le rapport Si/Al reste similaire pour les trois catalyseurs Me/Ti-PILC et support Ti-PILC, ce qui indique que la composition chimique de l'argile est peu modifiée par le traitement sous ultrasons et la calcination. Après lavage et centrifugation, les proportions atomiques des espèces métalliques secondaires La, Se et Rb sont très faibles et varient dans l'ordre suivant: Se/Ti-PILC (0,62%) >Rb/Ti-PILC (0,21%)>La / Ti-PILC (0,10%). La valeur obtenue en présence du lanthane est particulièrement faible, ce qui pourrait indiquer une perte importante de lanthane lors de la dispersion sous ultrasons et probablement au cours de la centrifugation/lavage. Des traces de chlore ont été détectées dans l'échantillon Ti-PILC mais les quantités sont minimisées (0,03%) après le dépôt d'espèces secondaires et les lavages successifs.

Tableau 1. Rapports et compositions chimiques obtenus par analyse FX.

Concentrations Atomiques (%)	***Si***	***Al***	***Mg***	***K***	***Ca***	***Ti***	***Cl***	***Fe***	***La***	***Se***	***Rb***	***Al/Si***	***Me/Si***
Argile Sodique	24,15	4,95	0,82	0,88	0,78	0,12	0,01	1,61	/	/	/	0,20	/
Ti-PILC	7,70	1,26	0,16	0,18	0,05	19,80	0,16	0,35	/	/	/	0,16	/
La/Ti-PILC	7,10	1,18	0,19	0,15	0,06	19,40	0,03	0,33	0,10	/	/	0,25	0,02
Se/Ti-PILC	6,40	1,21	0,34	0,14	0,07	18,00	0,03	0,30	/	0,62	/	0,19	0,10
Rb/Ti-PILC	6,50	1,12	0,17	0,12	0,03	17,70	0,03	0,30	/	/	0,21	0,17	0,03

II.4.b) Spectroscopie photo-électronique des rayons X (XPS).

Le tableau 2 présente la comparaison ente les pourcentages atomiques obtenus par fluorescence X et les pourcentages obtenus par XPS. Ces deux techniques utilisent tous deux les rayons X excitateurs; cependant l'analyse FX est considérée comme une technique d'analyse en profondeur (dans la masse de l'échantillon, ou bulk en anglais, profondeur supérieure à 100 nm) alors que l'analyse XPS est considérée comme une technique de surface, elle permet d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur variant de 1 à 10 nm. Les particules d'argile sont beaucoup plus volumineuses que les particules des éléments secondaires Me, ce qui pourrait expliquer la différence entre les pourcentages en Me obtenus par FX (0,6%Se) et ceux obtenus par XPS (0,3%Se). Cette différence révèle que les espèces-Se observées en faible proportion par XPS se trouvent plus à l'intérieur des particules d'argile qu'à la surface catalytique. Les compositions chimiques de

Ti et Si obtenues par FX pour les catalyseurs Me/Ti-PILC, restent pratiquement inchangées après l'imprégnation du support Ti-PILC par l'élément métallique Me.

Le pourcentage de Ti obtenu par XPS (mesuré à partir du photopic Ti2p) diminue de 9,2% (pour Ti-PILC) à 0,6% (pour La/Ti-PILC) après la dispersion de lanthane sous ultrasons et après étape de calcination. Le photopicTi2p est composé de deux contributions Ti2p1/2 et Ti2p3/2 situées respectivement à 464,5 et 458,6 eV, elles correspondent à l'état d'oxydation (Ti^{+IV}) pour l'échantillon Ti-PILC et les trois catalyseurs Me/Ti-PILC. En parallèle, le pourcentage atomique de Si2p est réduit de moitié après imprégnation par l'espèce métallique.

Table 2. Comparaison des compositions chimiques obtenues par XPS et FX (pourcentage O1s, énergie de liaison E.L., rapports Ti/Si et O/Ti)

Catalyseurs	*Ti2p (%) XPS*	*Ti (%) FX*	*Si2p (%) XPS*	*Si (%) FX*	*Elément secondaire (%) XPS*	*Elément secondaire(%) FX*	*E.L.de O1s en eV (Pourcentage %)*	*Ti/Si XPS*	*O/Ti XPS*
Ti-PILC	9,2	19,8	10,9	7,7	/	/	O_1 532,1(87,55) O_2 529,9 (12,45)	1,86	7,87
La/Ti-PILC	0,6	19,4	5,0	7,1	0,0 (La3d)	0,1 (La)	O_1 532,04 (62,36) O_2 530,28 (16,16) O_3 533,47 (21,48)	0,43	16,58
Se/Ti-PILC	0,8	18,0	4,4	6,4	0,3 (Se3p)	0,6 (Se)	O_1 531,98 (65,42) O_2 530,15 (17,10) O_3 533,52(17,48)	1,2	11,5
Rb/Ti-PILC	1,6	17,7	4,4	6,5	0,0 (Rb3p)	0,2 (Rb)	O_1 532,17(85,22) O_2 529,91(14,78)	1,05	6,4

Pour les spectres XPS de O1s (fig. 7), la déconvolution a conduit à deux ou trois composantes selon la nature du solide. Les énergies de liaison (E.L.), les pourcentages relatifs des trois espèces d'oxygène, les rapports atomiques O/Ti et Ti/Si sont résumées dans le tableau 2. Une première espèce d'oxygène (**noté O1**) est commune aux cinq échantillons étudiés. Pour l'argile sodique, un seul photopic O1s est observé à 532,0 eV, il correspond à des atomes d'oxygène de surface présent dans les feuillets de l'argile (O1). Pour Ti-PILC, en plus du premier pic centré à 532,0 eV (O1), un deuxième pic avec une énergie plus faible est

observé. Ce second pic est situé à 529,9 eV (**noté O2**) et peut être lié à l'oxygène des liaisons Ti–O–Ti selon la littérature **[22]**. Les photopics O1 et O2 ont un rapport d'intensités relatives I_{O1}:I_{O2} de 87,55:12,45, ce rapport est très loin du rapport Ti/Si. Cette différence peut être expliquée en supposant que certains liaisons Ti-OH contribue à la l'apparition de l'espèce O1. Comme attendu**,** le spectre enregistré pour Rb/Ti-PILC est semblable à celui du support Ti-PILC. Ce résultat est dû probablement au très faible pourcentage de rubidium restant à l'intérieur de l'échantillon après la centrifugation et le lavage. En revanche, trois pics distincts O1S sont détectés en présence de La/Ti-PILC et Se /Ti-PILC. Le premier pic O1est associé aux atomes d'oxygène présents à la surface de l'argile, le second pic O2 est lié aux atomes d'oxygène des nanoparticules de TiO_2 (Ti-OH). Un troisième signal XPS de O1s, **noté O3**, est situé à une énergie plus élevée que 533,47eV ou 533,52eV, sa position correspond, selon la littérature **[23]**,à celle d'un signal identifié dans une phase Magneli Ti_8O_{15} partiellement réduite. Nous pensons que ce signal 03 est caractéristique des oxygènes qui ont réagi avec de l'eau et/ou avec l'oxygène moléculaire présent dans l'air capté pendant le stockage de l'échantillon. Ces espèces particulières sont très importantes, parce que nous allons montrer plus loin qu'elles sont associées à une migration cationique à l'intérieur des nano-crystallites de forme anatase. Nous allons également montrer, que les catalyseurs La/Ti-PILC et Se/TiPILC, contenant ces espèces (O3), présentent une bonne activité photocatalytique dans la récupération des ions phosphates en solution aqueuse dans nos conditions expérimentales.

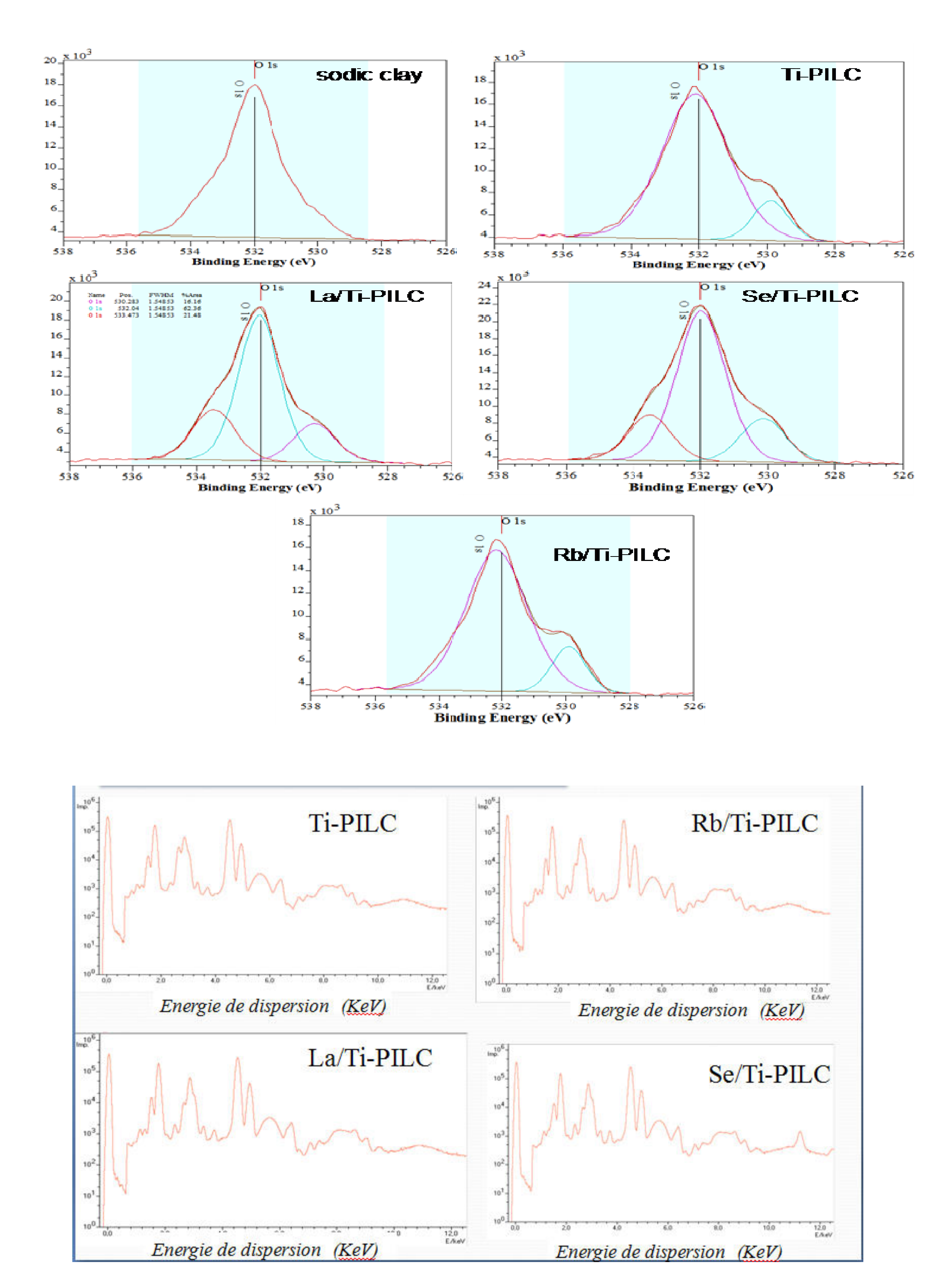


Figure 7 : (En haut) Différents spectres XPS du photopic O1s obtenus avec le support et les catalyseurs. (En bas) Spectres FX des catalyseurs.

II.4.c) Diffraction des rayons X.

Les mesures par diffraction des rayons X de l'argile naturelle, Ti-PILC et des catalyseurs Me/Ti-PILC (Me: La, Se, Rb) sont représentés sur la figure8 (8A et 8B). Dans les spectres DRX des échantillons calcinés (figure 8A), les raies de diffraction de quartz SiO_2 (ICDD 85-1780) sont détectées à 21, 27, 60 et 63°. Celles de la montmorillonite (ICDD 002-0014) et celles duTiO_2 rutile (ICDD 01-078-1508) sont systématiquement superposées. Sur la figure 8B, apparaissent les raies de diffraction de TiO_2rutile correspondant aux plans (200), (211), (110), (002) et (301).En plus des pics caractéristiques du rutile, on observe des pics supplémentaires assignés à TiO_2 anatase (089-4203 ICDD). La phase anatase ne s'est donc pas complètement transformée en rutile, ceci est sans doute dû à la température de calcination utilisée qui ne serait pas assez élevée (<600°C) pour atteindre une transformation allotropique totale. Quelques espèces amorphes de dioxyde de titane sont attendues mais non observées sur la figure 8-B, ces espèces amorphes riches en Ti sont certainement présentes dans l'échantillon Ti-PILC non-calciné mais ne peuvent pas être détectées par DRX ; cependant, leur présence pourrait expliquer pourquoi une forte diffraction des espèces TiO_2 anatase est absente avant l'étape de calcination. La position du pic d'anatase est légèrement modifiée après le dépôt des espèces secondaires métalliques Me et après calcination (3,5195Å=Ti-PILC, 3,5184Å=Se/Ti-PILC et 3,5137Å=La/Ti-PILC). Une autre information peut être obtenue par DRX: sur la figure 8-A, le pic (001) reflétant l'espace interfeuillet de l'argile naturelle, est détecté à 8°C (distance 11,05Å). Ce pic n'est plus observé en présence de l'échantillon Ti-PILC et en présence des catalyseurs Me/Ti-PILC. Cette absence pourrait être corrélée avec un certain désordre entre les couches adjacentes de l'argile. Les deux pics les plus importants, en termes d'intensité, sont ceux qui correspondent aux plans réticulaires (110) et (101) de la phase rutile. La taille des nanoparticules de rutile, environ de 6,5nm, a été estimée en considérant le pic de diffraction (110) et en utilisant la formule Scherrer, alors que la taille calculée à partir du pic de diffraction (101) de la phase rutile est de valeur 27,44 Å (2,744nm).Pour les trois catalyseurs Me/Ti-PILC, aucun pic de diffraction correspondant aux oxydes de La, Se ou Rb (ou forme métallique) n'a été observé bien que ces espèces aient été détectées par fluorescence FX et par XPS, plus dans la masse qu'à la surface. Ces résultats indiquent une forte mobilité cationique de ces espèces qui est probablement liée à la méthode utilisée pour disperser ces éléments Me secondaires (sous ultrasons).

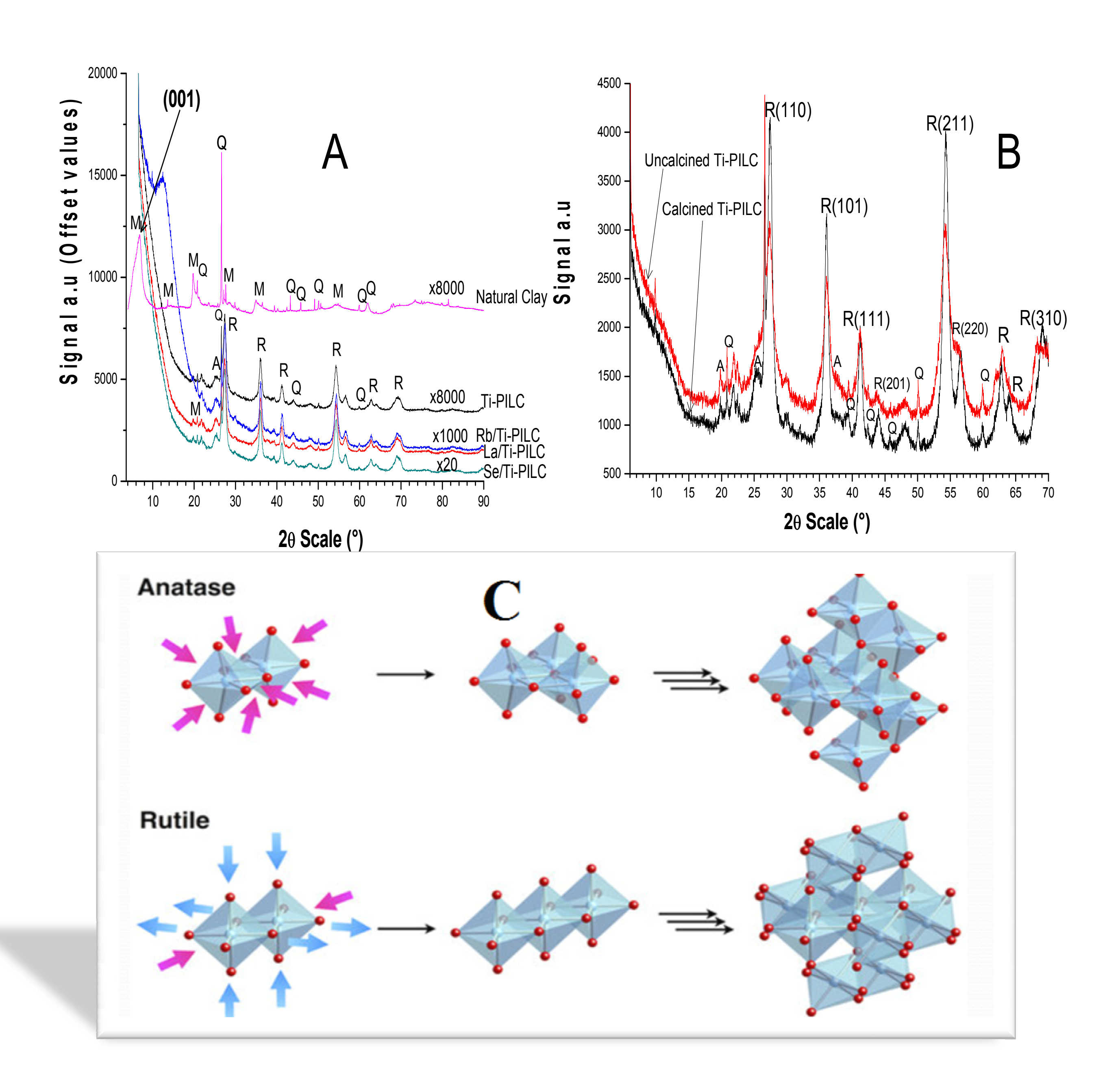


Figure 8. (A) Diffractogramme RX de l'argile naturelle brute et des catalyseurs calcinés (offset ×8000, ×1000, ×1000, ×20). (B) Diffractogramme RX du support Ti-PILC calciné et non-calciné. (C) Schéma représentant les diffractions des phases allotropiques du dioxyde de titane. Indexations: M: Montmorillonite; Q: Quartz; R: Rutile TiO_2; A: Anatase TiO_2.

II.4.d) Microscopie électronique à transmission (TEM) et à haute résolution (HR-TEM).

Plusieurs micrographies (TEM associés à une analyse EDS) effectuées sur Ti-PILC, sont représentées sur la Figue 9. Les images TEM ont révélées, sur la surface extérieure des particules d'argile, des agrégats élémentaires formant des nanofeuillets qui sont disposées radialement d'une manière superposées. Ces agrégats riches en titane (TEM-EDS5) sont asymétriques, on les appellera "**nanofleurs de titane**" car ils se présentent sous la forme d'une fleur sur une échelle nanométrique. Le tableau 3 regroupe les pourcentages atomiques Si, Ti, Al et les rapports Al/Si pour les trois nanofleurs sélectionnées.

Pour connaitre l'homogénéité des échantillons et aussi pour identifier les différentes régions (anatase/rutile, cristaux de montmorillonite), nous avons comparé les compositions chimiques obtenues par les spectres EDS. La taille des agrégats est supérieure à 500nm (TEM-EDS5) et les agrégats sont constitués de plus de 50nanofeuillets. Les mesures EDS ont montré que les agrégats peuvent contenir de faibles concentrations de Al et Si. Les nanofeuillet sont une épaisseur comprise entre 8 et 17 nm et une taille qui peut atteindre 100 à 150 nm. Les nanofleurs observées sur la figure 9 ont une forme similaire. La littérature a montré que certaines nanofleurs peuvent être accrochées sur les nanoparticules des hydroxydes doubles lamellaires **[22]**. Nous avons trouvé un résultat similaire, en effet, nos nanofleurs de titane peuvent être en solitaire ou accrochées aux particules argileuses.

Les micrographies TEM de Ti-PILC montrent également que la taille de la nanofleur adjacente aux couches d'argile est de 13,0nm (TEM-EDS6), mais cette mesure est probablement affectée par le vide dans le microscope. Comme attendu, cette valeur est supérieure à 9,0 nm rapporté dans la littérature pour une montmorillonite naturelle déshydratée **[24]**. De plus, sur trois mesures distinctes EDS, les concentrations atomiques sont raisonnablement reproductible (tableau 3).Dans un échange cationique, la capacité de la montmorillonite se situe entre 70 et 120 MEQ de cations monovalents (MEQ: milliéquivalents) pour 100g **[25, 26]**. La quantité maximale de cations Ti^{4+} qui peut être intercalée entre les feuillets ne peut donc dépasser un pourcentage atomique de 30% (120/4). Un des clichés EDS (EDS1: 46,8%, tableau 3), a indiqué une valeur significativement plus

grande que celle de la littérature. Cette valeur relativement plus élevée est en fait compatible avec la présence de domaines riches en Ti à l'extérieur des particules d'argile.

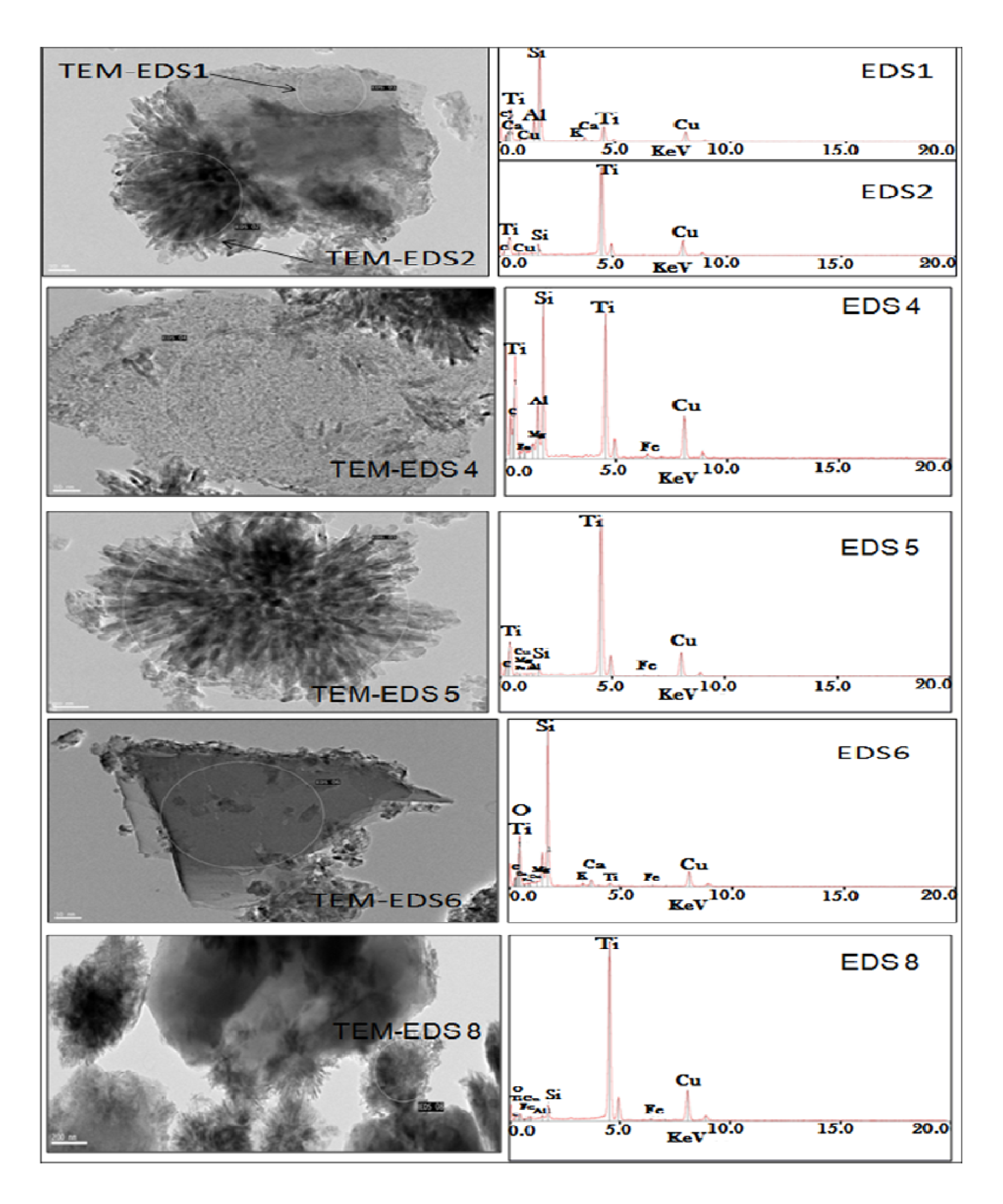


Figure 9. TEM-EDS montrant les nanofleurs de titane et la montmorillonite intercalée dans un domaine de Ti-PILC. La détection de Cu est due à une exposition prolongée sur le support en carbone recouvert d'un film en Cu.

Table 3. Analyses EDS/TEM de l'échantillon Ti-PILC (calculs effectués sans le pic Cu).

Compositions	**%Si**	**%Ti**	**%Al**	**Al^{oh}/Si^{Td} (*)**
Nanofleurs (EDS2)	10,1	87,8	2,0	0,20
Nanofleurs(EDS5)	4,8	88,6	1,9	0,39
Nanofleurs (EDS8)	6,6	79,5	2,2	0,33
Montmorillonite-cristallite (EDS1)	48,6	25,7	11,2	0,23
Montmorillonite-cristallite (EDS4)	30,9	46,8	10,9	0,35
Montmorillonite-cristallite (EDS6)	61,0	21,2	12,7	0,20

*Oh: site octaédrique, Td: site tétraédrique.

La Figue 10 montre un cliché HR-TEM (TEM à Haute Résolution) d'une nanofleur accrochée à un nanofeuillet dans l'échantillon Ti-PILC calciné. L'image montre ce qu'on peut appeler « **des pétales de nanofleurs de titane** » en forte liaison avec la nanoparticule ou monocristallite de la montmorillonite. Ces pétales présentent deux dimensions ou deux espacements calculées grâce à la technique haute résolution; les valeurs obtenues sont de 3,3 et de 2,5 Å et sont respectivement associées aux plans réticulaires (110) et (101) de la phase rutile TiO_2dans un système cristallin quadratique.

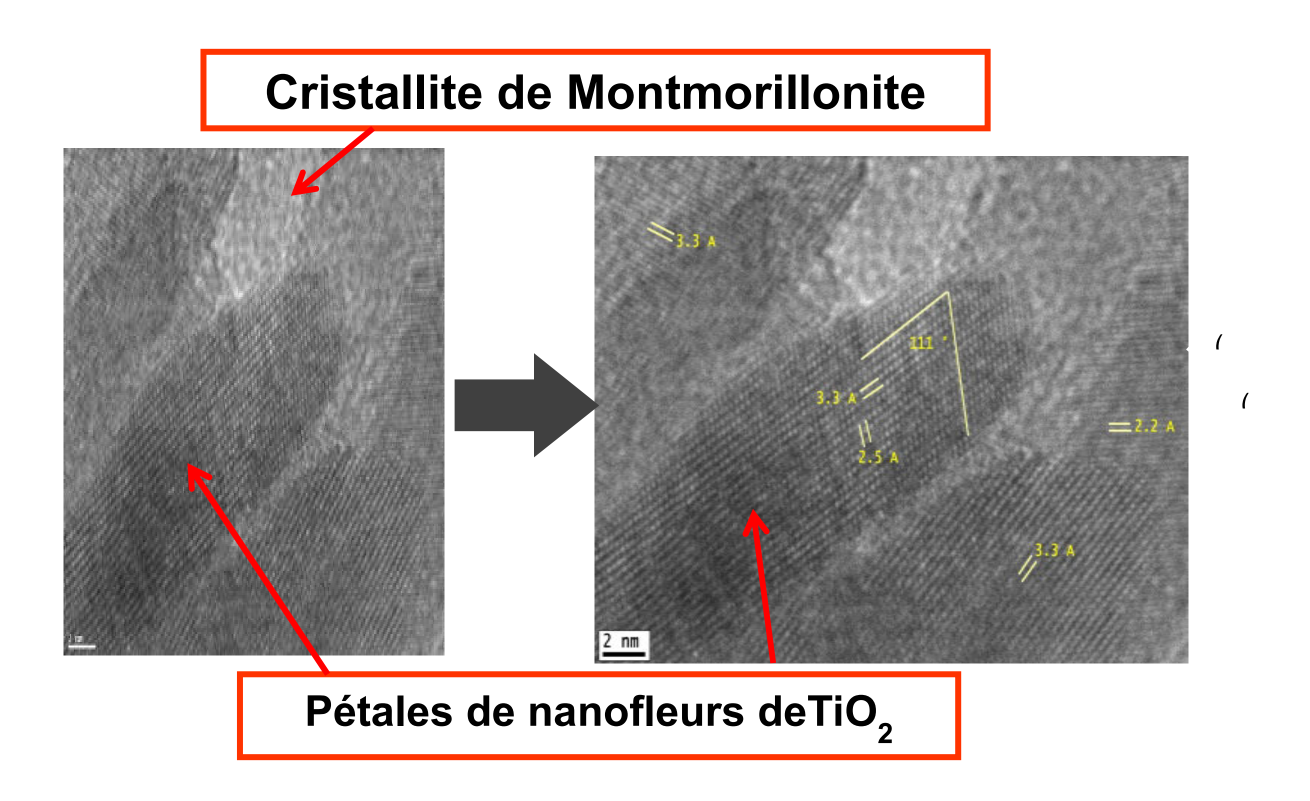


Figure10. Micrographes HR-TEM de nanofleurs de TiO_2 rutile (JCDD 078-1508) dans l'échantillon Ti-PILC calciné.

II.4.e) Microscopie électronique à balayage (MEB).

Le cliché SEM du catalyseur La/Ti-PILC est représenté sur la Fig. 11 et démontre que les nanofleurs de dioxyde de titane sont préservées après le traitement par les ultrasons.

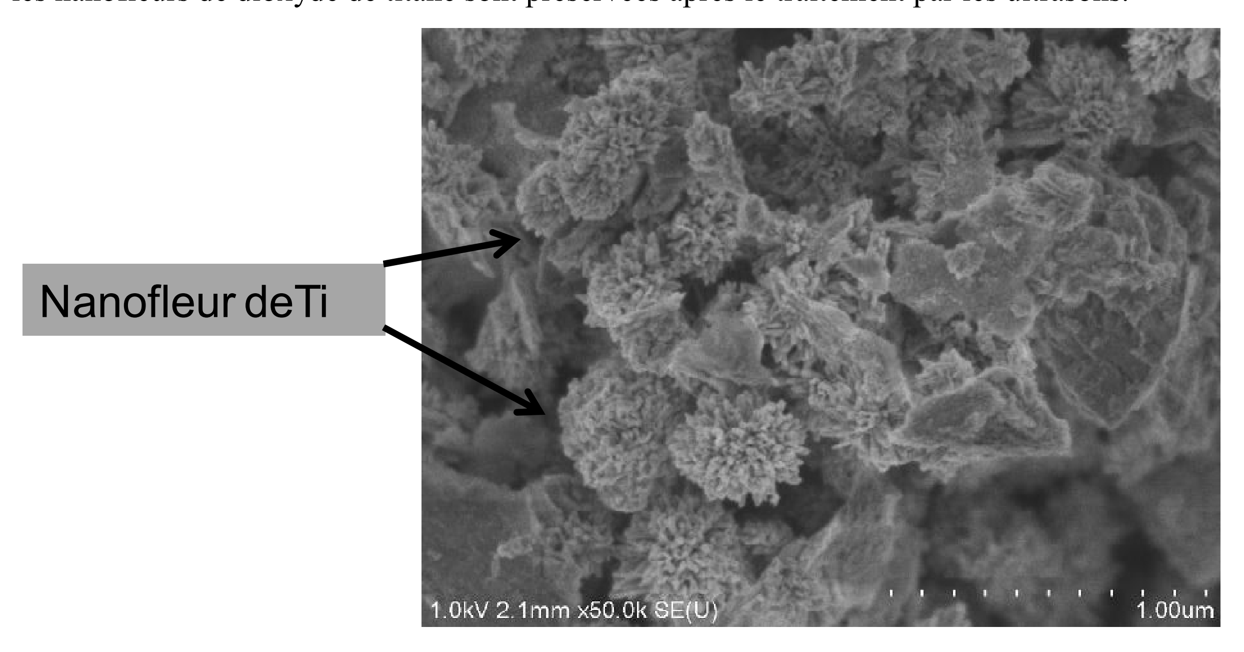


Figure 11. Cliché MEB montrant des nanoflleurs de TiO_2 et particulesd'argile dans l'échantillon La/Ti-PILC.

II.4.f) Isothermes d'adsorption et désorption de l'azote.

Le tableau 4 résume les propriétés texturales des échantillons Ti-PILC et Me/Ti-PILC. La surface BET la plus élevée (116,2 m^2/g) est obtenue avec l'échantillon Ti-PILC. La surface spécifique est légèrement modifiée après incorporation d'espèces secondaires et l'étape de calcination; S_{BET} varie dans l'ordre suivant: Ti-PILC (116,2 m^2/g) > Se/Ti-PILC (115,2 m^2/g) > Rb/Ti-PILC (113,0 m^2/g) > La/Ti-PILC (110,3 m^2/g). L'allure des isothermes d'adsorption et désorption de N_2, obtenues sur les quatre échantillons Ti-PILC et 3%MeTi-PILC (Figure 12) indique des matériaux mésoporeux. Selon la nomenclature de l'IUPAC, les isothermes sont de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H4. Pour les quatre matériaux, les premiers points indiquent la présence supplémentaire de micropores en accord avec la littérature **[20, 27]**. Sur la figure 12, nous avons représenté la distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores pour le support et les trois catalyseurs. Des mésopores d'un rayon environ de 3,65 nm sont observés pour les quatre échantillons. La présence de quelques micropores est également détectée (limite de détection: 2 nm). Sur les courbes de distribution, les mésopores de diamètre ≈4,70 nm observés dans l'échantillon Ti-PILC, sont remplacés dans les catalyseurs Me/Ti-PILC, par des mésopores dont le diamètre pouvant atteindre 7 nm. Le diamètre moyen des pores(tableau 4) représente seulement une estimation, déterminée en utilisant le rapport du volume Vp à la surface S_{BET}($4Vp/S_{BET}$).

Table 4. Caractéristiques texturales des échantillons.

Catalyseurs	**S_{BET} [a] (m^2/g)**	**V_P [b] (cm^3/g)**	**D [c] (nm)**
Ti-PILC	116,2	0,21	9,6
La/Ti-PILC	110,3	0,19	8,6
Se/Ti-PILC	115,2	0,23	8,6
Rb/Ti-PILC	113,0	0,19	8,5

a: Surface spécifique calculée à l'aide de l'équation BET dans le domaine P/P_0 0,05-0,3.

b:Volume total des pores (mesuré à P/P^0=0,97).

c:Diamètremoyen estimé par la relation $4V_p/S_{BET}$

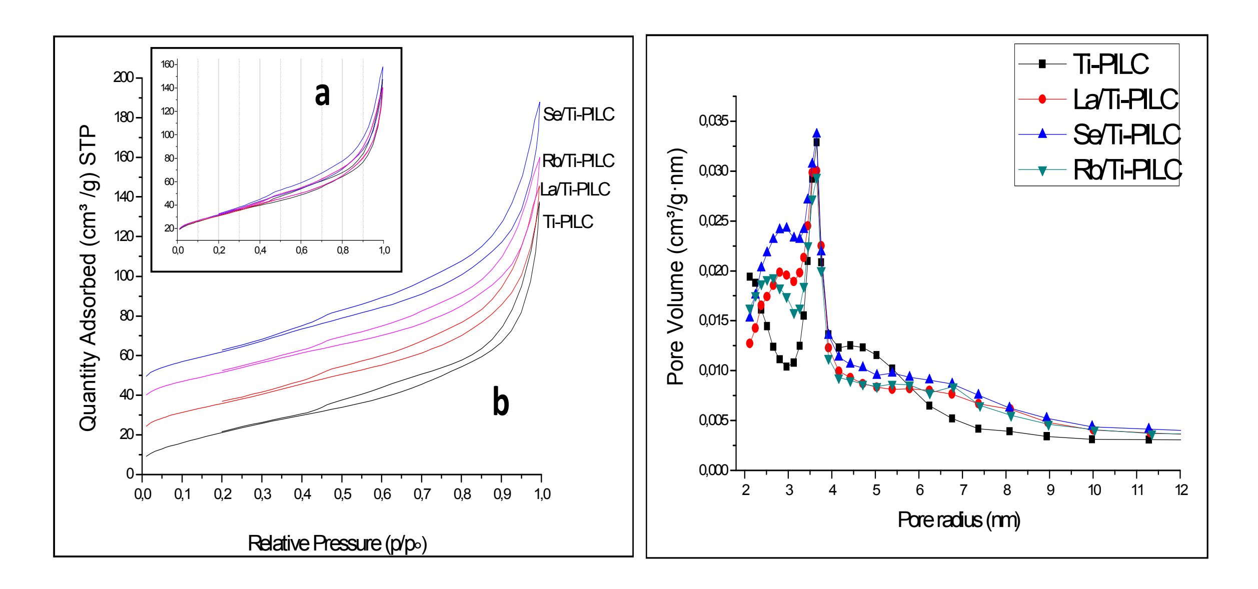


Figure 12. Isothermes d'adsorption et désorption de l'azote obtenus sur Ti-PILC and Me/Ti-PILC: (a) sans offset (b) avec offset (×-10, 5, 20, 30). Distribution de la taille des pores avec un modèle BJH model appliqué à la désorption de N_2 (Harkins and Jura correction).

II.4.g) Analyse des échantillons par spectroscopie UV-vis.

Les spectres d'absorption UV–Visible des échantillons Ti-PILC et Me/Ti-PILC, enregistrés dans le domaine diffusion de la Spectroscopie ultraviolet-visible, sont présentés sur la Fig. 13. En présence de Ti-PILC, deux bandes d'absorption sont observées vers 515 nm (équivalent à 2,4 eV) et 400nm (équivalent à 3,1eV), elles correspondent à l'intervalle d'absorption de l'oxyde de titane. La première bande est en relation avec les défauts structurels apparus après l'introduction des espèces métalliques Me et après calcination. La valeur λ de la bande de Ti dans Ti-PILC reste inchangée après imprégnation du support par les espèces métalliques (l'écart Δλ est constant donc ΔE est constant)en raison de leur très faible concentration (3%). Quelques signaux de bruits de fond dans la région UV-visible (200-800nm) sont détectés et diminuent dans le sens : Rb/Ti-PILC > Se/Ti-PILC >La/Ti-PILC >Ti-PILC. Ces bruits de fond sont plus prononcés en présence l'échantillon au rubidium. Ceci pourrait être dû à la présence d'espèces réduites de rubidium (Rb°) malgré l'étape de calcination. Sur tous les échantillons, un faible signal est détecté aux alentours de 1500nm, il confirme la présence de liaisons Ti–OH.

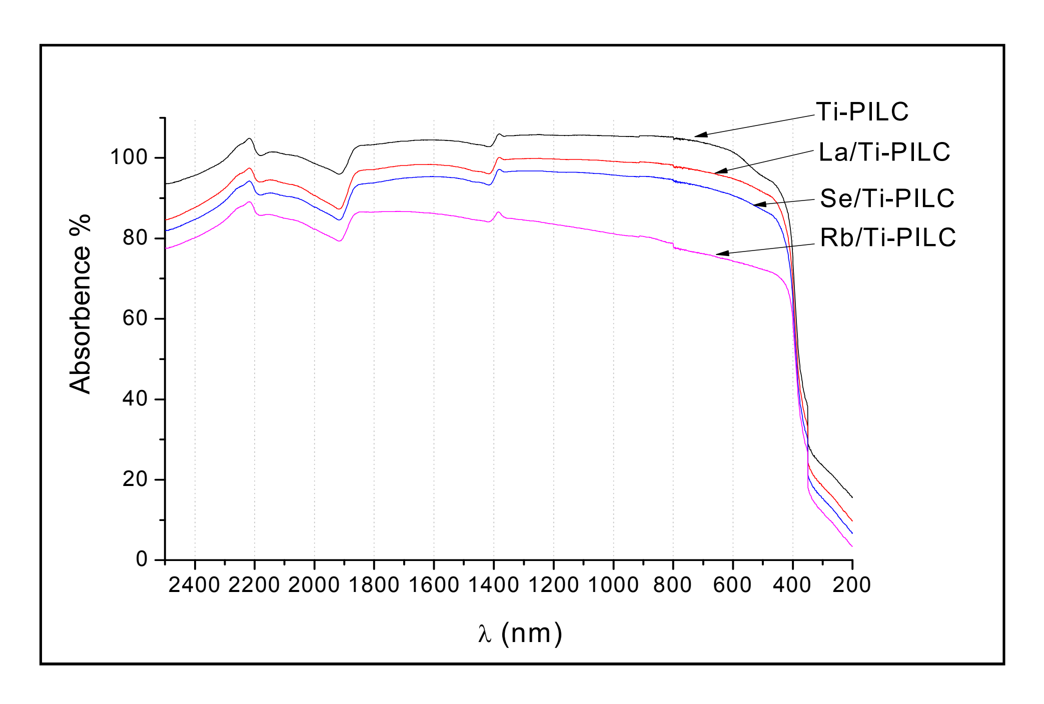


Figure13. Spectre UV-visible d'absorption des échantillons Ti-PILC et Me/Ti-PILC.

III. Evaluation de l'activité photocatalytique.

Le taux de récupération des ions phosphates dans l'eau a été évalué en utilisant l'expression cinétique du premier ordre suivante:

$(– dC/dt) = k_{app} .C$ ……………….. (1)

$−\ln (C_t/C_0) = k_{app}\times t$……………….. (2)

k_{app} (min^{-1}) est la constant apparente de la vitesse de la réaction en supposant que la cinétique est d'ordre 1 dans le modèle Langmuir-Hinshelwood. C_0 ($g.L^{-1}$) est la concentration initiale des phosphates dans l'eau et C_t est la concentration en phosphates restante mesurée après un temps "t" (minutes).

La Figue 14 représente la variation de C_t/C_0 en fonction du temps de réaction dans le cas d'une eau polluée contenant 75,97 g/L de H_3PO_4. Avant l'irradiation sous UV, tous les photocatalyseurs et l'eau contaminée ont été maintenus dans l'obscurité pendant 1 h (à la température ambiante) pour atteindre un état d'équilibre d'adsorption. Les performances photocatalytiques des solides Me/Ti-PILC, Ti-PILC et l'argile sodique non calcinée ont été évaluées sous irradiation UV en fonction du temps (entre 60 et 300 min), dans des conditions expérimentales identiques. L'argile sodique non calcinée a été testée dans le but d'estimer sa

capacité d'adsorption et de la comparer à celle de Ti-PILC et Me/Ti-PILC. Cependant l'utilisation de l’argile sodique non calcinée, comme photocatalyseur, était en réalité peu probable parce que cet échantillon gonfle dans l'eau et peut même devenir un matériau visqueux avec aspect boueux. Après 60 minutes de mise en obscurité, une faible proportion d’ions phosphate son été éliminée en présence de l'argile sodique (avec 5% de phosphates éliminés) et Ti-PILC (avec 8% de phosphates éliminés). Cette proportion est améliorée après le dépôt des espèces métalliques (60% avec La/Ti-PILC, 25% avec Rb/Ti-PILC, et 30% avec Se/Ti-PILC de phosphates éliminés). Cette quantité de phosphates éliminés de l’eau, s’est adsorbée à la surface du catalyseur et a réagi avec la surface grâce à des interactions chimiques et à des forces électrostatiques, en accord avec la littérature **[28]**. On suppose que le mécanisme d’adsorption repose sur un échange entre les groupes hydroxyles présents à la surface du catalyseur et les ions dihydrogénophosphates adsorbés, conduisant ainsi à une espèce monodentate adsorbée, comme l’illustre le schéma suivant que nous avons proposé :

$$H_2PO_4^{-} + HO\text{—catalyseur} \rightarrow HO\text{—}\overset{\overset{\large O}{\|}}{\underset{\underset{\large OH}{|}}{P}}\text{—O–catalyseur}$$

Sous illumination UV, les activités photocatalytiques sont améliorées et augmentent dans l’ordre: argile sodique<Ti-PILC<Rb/Ti-PILC<Se/Ti-PILC<La/Ti-PILC. Le mécanisme mis en jeu est difficile à élucider avec nos données actuelles. Il est cependant bien connu que les espèces phosphates ne peuvent pas subir une photo-dégradation en milieu aqueux, en raison de la présence des radicaux $OH^{\bullet-}$ et devraient plutôt être adsorbés sur les catalyseurs modifiés par irradiation. Un échange entre les radicaux $O_2^{-\bullet}$générés par l'irradiation UV et les ions phosphates est également possible.

Notre travail a permis d'identifier trois facteurs importants pour l’amélioration de la déphosphatation photocatalytique, les trois facteurs sont :***1)*** insertion de nanoparticules de dioxyde de titane dans les couches silicatés de l’argile ce qui a permis d’augmenter la surface spécifique et le volume poreux; ***2)*** l’addition d'espèces métalliques Me; ***3)*** implication de la lumière UV excitatrice.

Les catalyseurs les plus actifs sont La/Ti-PILC et Se/Ti-PILC, ceux sont les deux catalyseurs dans lesquels le pic O1s XPS (noté pic O3) est observé. Ce pic est attribué aux espèces anioniques d'oxygène associées à des migrations cationiques dans la masse du catalyseur et plus précisément à l'intérieur des nanoparticules d'anatase, en bon accord avec les résultats de la littérature **[29, 30]**. Les deux catalyseurs La/Ti-PILC et Se/Ti-PILC exhibent les plus grands rapports atomiques O/Ti (évalués par XPS). La quantité des espèces de titane accessible, obtenue par analyse XPS, est la plus faible dans La/Ti-PILC que dans Se/Ti-PILC, mais la proportion de sites vacants oxygénés (espèces O3) est plus importante dans l'échantillon La/Ti-PILC ce qui explique probablement que ce catalyseur est le plus actif. Pour l'échantillon Se/Ti-PILC, les espèces métalliques dispersées sur la surface externe du catalyseur restent accessibles selon l'analyse XPS et cet échantillon présente un rapport atomique O/Si plus élevé que celui des autres catalyseurs (13,09 pour Se/Ti-PILC comparé à 7,17 pour La/Ti-PILC), en revanche, la proportion des espèces O3 pour Se/Ti-PILC est la plus faible, ce qui explique qu'il soit moins actif que le solide La/Ti-PILC.

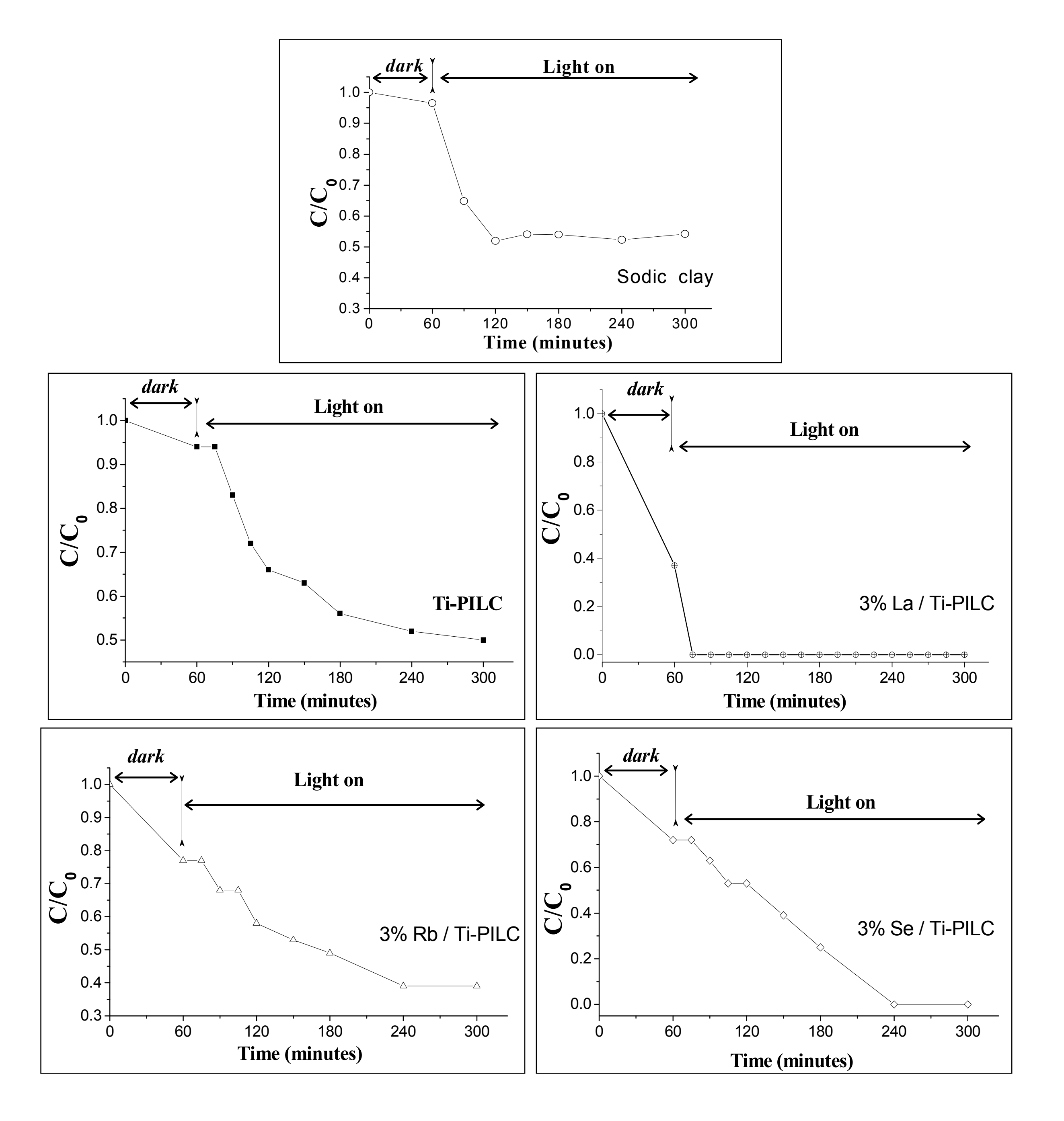


Figure 14. Courbes de variation de C/C_0 en fonction du temps d'irradiation ti en présence d'argile sodique, de Ti-PILC et Me/Ti-PILC (75,97g.L^{-1} de H_3PO_4 ou 0,0068 mol.L^{-1}de phosphore, pH= 1.36).

IV. Mécanisme photocatalytique

Le mécanisme d'activation de la lumière UV a été étudiée en détail avec l'oxyde de titane commercial semi-conducteur (Degussa P25) **[31]**; son écart énergétique est donné par l'équation Eν=hc. Rappelons que la bande interdite (band gap) du semi-conducteur est essentiellement l'écart d'énergie entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC). Ce modèle, basé sur une bande interdite band-gap=ΔE=3,1eV, suppose classiquement

que lors de l'absorption de la lumière UV, les électrons situés dans la bande de valence (BV) sont promus dans la bande de conduction (BC, e^-/BC) en laissant des trous positifs (BV/h^+) dans la bande de valence. Ces électrons et ces trous migrent sur la surface de l'oxyde de titane, où ils réagissent, respectivement, avec des molécules de dioxygène adsorbées et avec l'eau, conduisant à la formation respective du superoxyde $O_2^{-\bullet}$ et des radicaux $HO^{-\bullet}$ comme le montre le mécanisme de la figure 15. La figure 16 montre le diagramme des OM des différentes espèces oxygénées radicalaires actives en photocatalyse (en milieu aqueux).

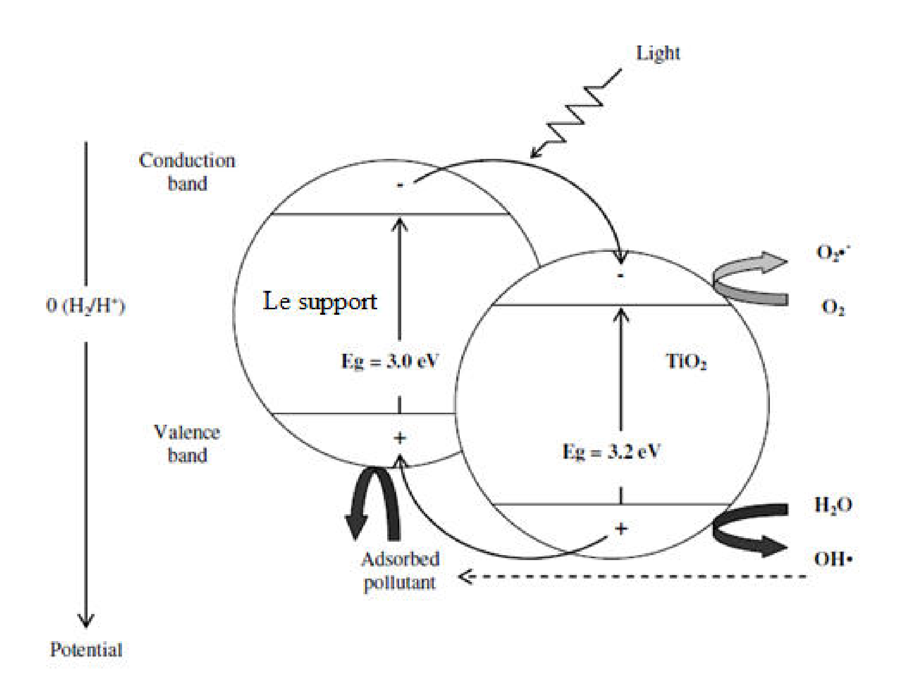


Figure 15 : Mécanisme d'activation par la lumière UV en présence d'un oxyde de titane semi-conducteur dispersé sur un support adéquat.

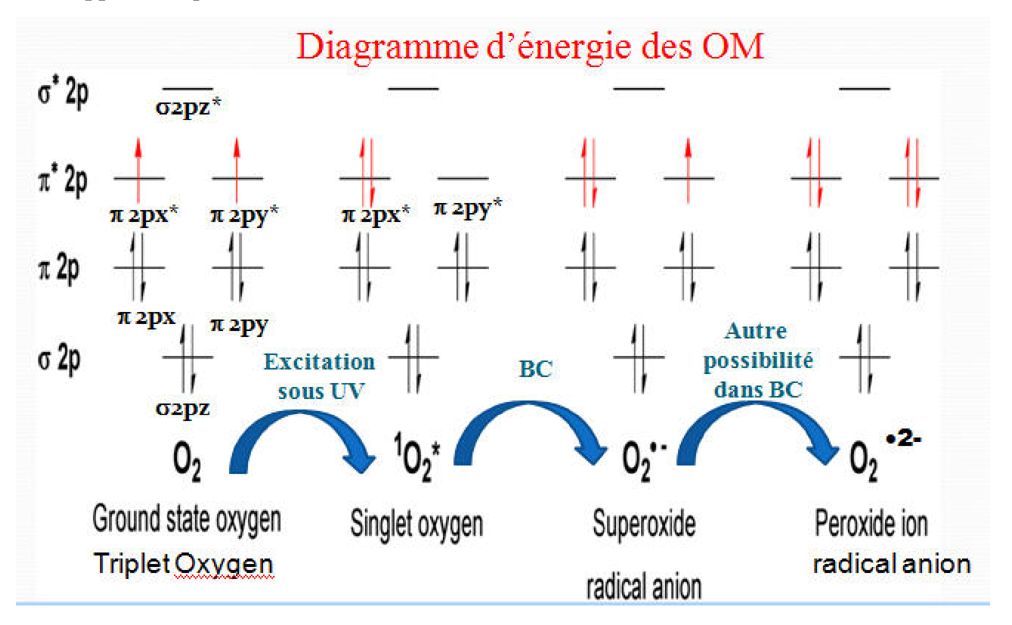
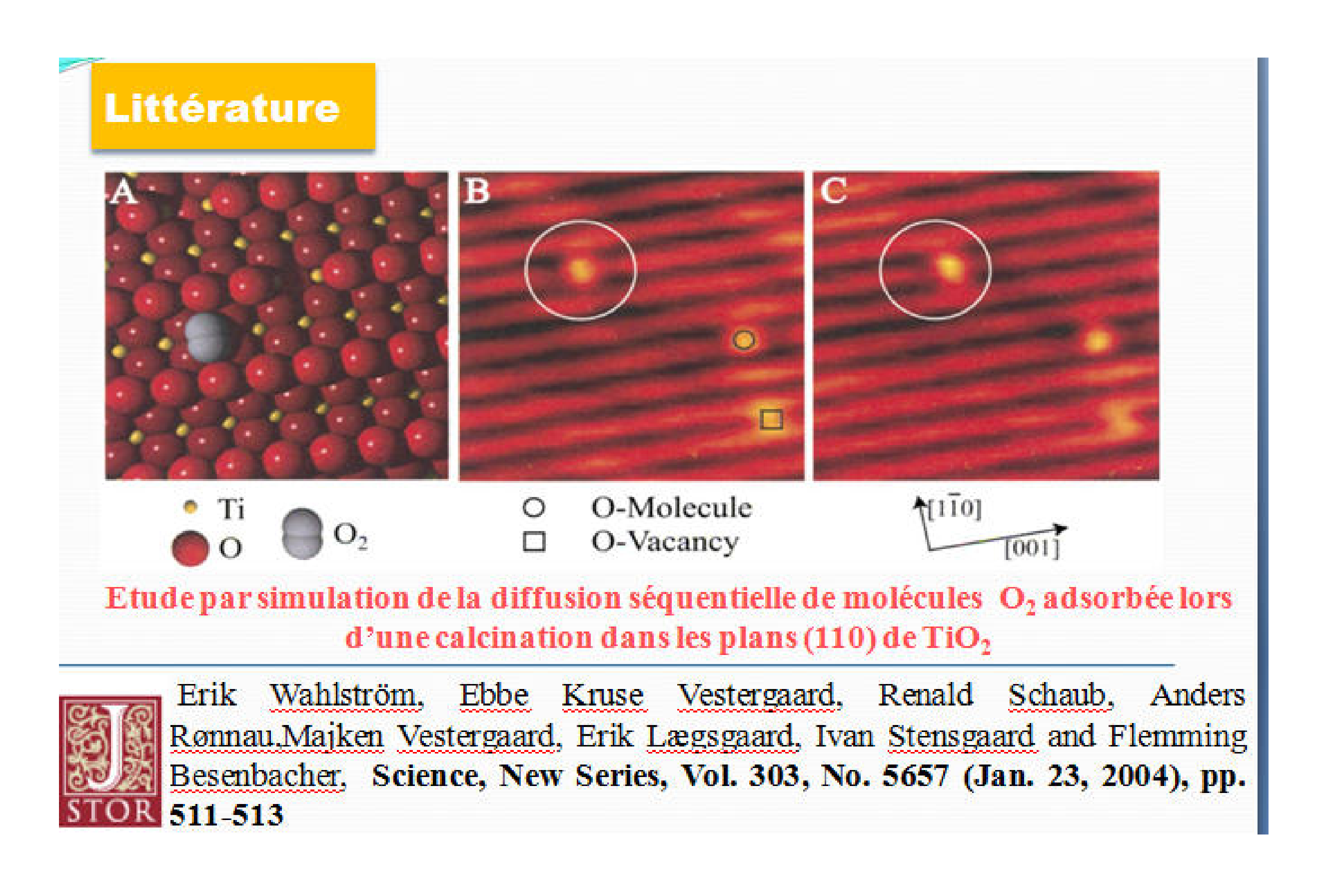
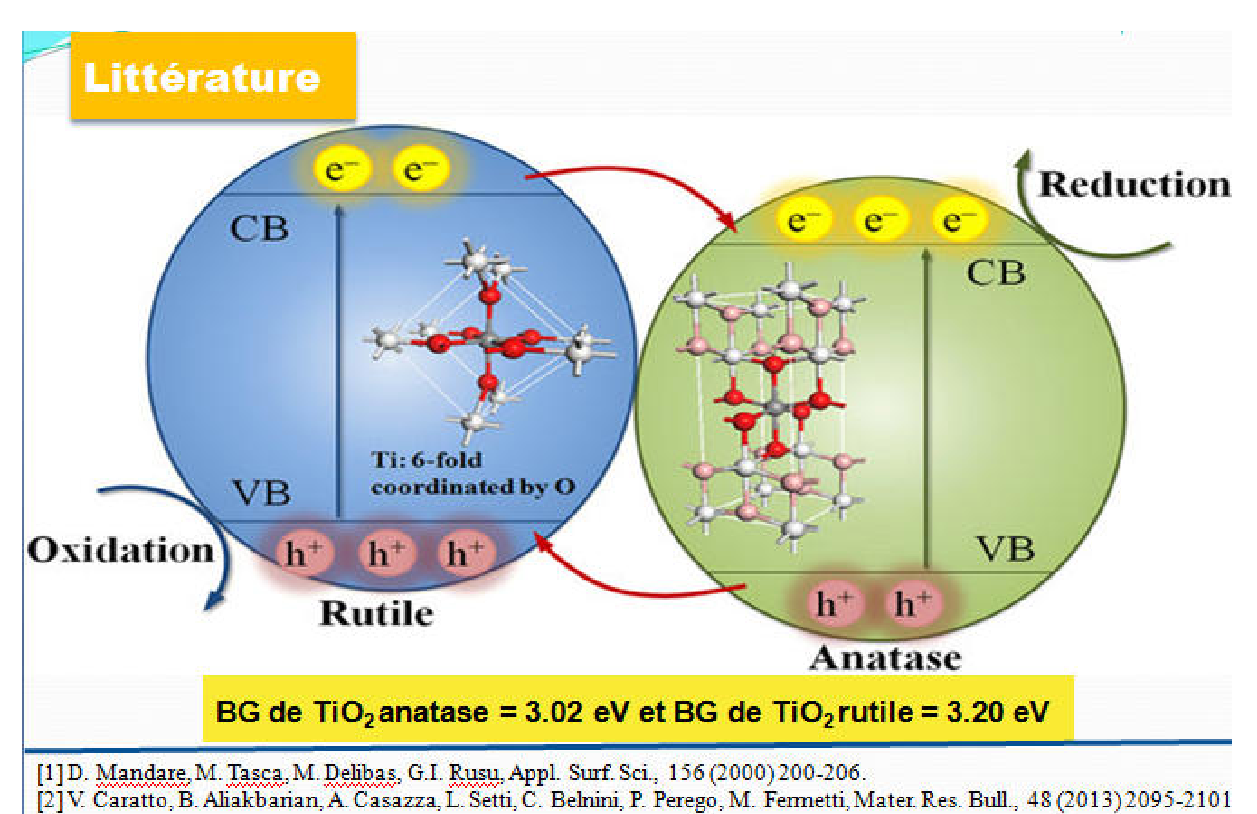


Figure 16 : Diagramme des OM des espèces actives oxygénées.

V. Quelques travaux de littérature très intéressants.





VI. Conclusion générale:

Nous avons synthétisé un matériau Ti-PILC qui contient des espèces Ti insérées à l'intérieur des couches argileuses de la montmorillonite. Deux types d'espèces de dioxyde de titane ont été identifiés (par DRX). Ces espèces sont: (1) nanofleurs de rutile et (2) nanocristaux d'anatase. L'imprégnation de ce matériau a été effectué par l'addition d'espèces métalliques La, Se et Rb sous ultrasons. La surface spécifique de ces matériaux évolue dans l'ordre: Ti-PILC (116,2 m^2/g)> Se/Ti-PILC (115,2 m^2/g)> Rb/Ti-PILC (113,0 m^2/g)> La/Ti-PILC (110,3 m^2/g) et varie peu après imprégnation. Le volume poreux total n'a pas été modifié après addition d'espèces métalliques cependant, le volume des mésopores a augmenté. En spectroscopie UV-visible, l'absorbance varie dans l'ordre suivant: Se/Ti-PILC> La/Ti-PILC>Ti-PILC, et une très grande augmentation du bruit de fond a été observée avec le catalyseur Rb/Ti-PILC suggérant ainsi la présence de certaines espèces Rb sous forme métalliques malgré une calcination. Les propriétés photocatalytiques des solides Me/Ti-PILC et Ti-PILC, dans la déphosphatation de l'eau, dans l'obscurité et sous irradiation UV, ont été étudiées. Les résultats montrent que le maximum d'adsorption de phosphates est obtenu avec le catalyseur au lanthane et au sélénium sous irradiation UV. D'après les résultats XPS, la bonne activité photocatalytique des deux catalyseurs La/Ti-PILC et Se/Ti-PILC peut être corrélée à la teneur en oxygène de surface relativement importante. En outre, la présence des espèces d'oxygène notées O3 (Caractéristique des sites vacants O), plus importante à la surface de ces deux échantillons, serait responsable de l'amélioration de l'activité. A titre d'exemple, en présence de La/Ti-PILC, 75,97g de phosphates peut être récupérée en moins de 70 minutes d'irradiation UV due probablement à une bonne production de radicaux $OH^{-\bullet}$ et $O_2^{-\bullet}$. D'autres investigations sont nécessaires pour parvenir à une meilleure compréhension de nos résultats

L'intérêt principal de notre étude est de montrer que la déphosphatation d'une eau polluée pourrait être réalisées dans des conditions expérimentales très simples à l'échelle de laboratoire et en présence de matériaux élaborés à partir de matière première naturelles (l'argile).

VII. Références bibliographiques:

[1] Cartes spatiales FAO, AQUASTAT des données de l'organisation des nations unis pour l'alimentation et l'agriculture (FAO-2016), www.fao.org/nr/water/aquastat/water_use/index.stm

[2] H.P. Jarvie, C. Neal, "Sewage effluent phosphorus: a greater risk to river eutrophication than agricultural phosphorus", Sci. Environ. 360 (2006) 246-253.

[3] N.M. Pieterse, W. Bleuten, S.E. Jøgensen, "Contribution of point sources and diffuse sources of nitrogen and phosphorus loads in lowland river tributaries", J. Hydrol., 271 (2003) 213-225.

[4] S. Jellali, M. Ali Wahab, M. Anane, K. Riahi, L. Bousselmi, "Phosphate mine wastes reuse for phosphorus removal from aqueous solutions under dynamic conditions", J. Hazard. Mater., 184 (2010) 226-233.

[5] H.D. Stensel, "Principals of biological phosphorus removal in RI". Sedlak/Principals and Practice (second Ed.), H.K. Lewis, London, 1991, p. 141.

[6] L. Ruixia, G. Jinlong, T.J. Hongxiao, "Adsorption of Fluoride, phosphate and arsenate ions on a new type of ion exchange fiber", J. Colloid. Interface Sci. , 248 (2002) 268-274.

[7] A.I. Omoike, G.W. Vanloon, "Removal of phosphorus and organic matter removal by alum during wastewater treatment", Water Res., 33 (1999) 3617-3627.

[8] T. Clarck, T. Stephenson, P.A. Pearse, "Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter", Water Res., 31 (1997) 2557-2563.

[9] B. Nowack, A.T. Stone, "Competitive adsorption of phosphate and phosphonates onto goethite", Water Res. 40 (2006) 2201-2209.

[10] H.S. Altundogan, F. Tumen, "Removal of phosphates from aqueous solutions by using bauxite. I: effect of pH on the adsorption of various phosphates", J. Chem. Technol. Biotechnol., 77 (2001) 77-85.

[11] R. Tsitouridou, J.A. Georgiou, "A contribution to the study of phosphate sorption by three Greek fly ashes", Toxicol. Environ. Chem., 17 (1987) 129-138.

[12] R.-S. Juang, J.-Y. Chung, "Equilibrium sorption of heavy metals and phosphate from single- and binary-sorbate solutions on goethite", J. Colloid. Interface Sci., 275 (2004) 53-60.

[13] S.A. Wasay, M.J. Haron, S. Tokunaga, "Adsorption of fluorine, phosphorus and arsenate irons on lanthanum-impregnated silica gel", Water Environ. Res., 68 (1996) 295-300.

[14] Kostantinos Karageorgiou, Maximos Paschalis, Georgios N. Anastassakis, "Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent", J. Hazard. Mater., 139 (2007) 447-452.

[15] Jin-su Nam, Cheol Y. Kim, “Effect of B_2O_3 on the removal of phosphate ions from an aqueous solution in borosilicate glasses”, J. Hazard. Mater., 172 (2009) 1013-1020.

[16] Hongbin Yin, Ye Yun, Yinlong Zhang, Chengxin Fan, “Phosphate removal from wastewaters by a naturally occurring, calcium-rich Sepiolite”, J. Hazard. Mater., 198 (2011) 362-369.

[17] Heng Li, Jingyu Ru,Wen Yin, Xiaohai Liu, Jiaqiang Wang, Wudi Zhang, “Removal of phosphate from polluted water by lanthanum doped vesuvianite”, J. Hazard. Mater., 168 (2009) 326-330.

[18] Vivian Kuroki, Giulianna E. Bosco, Pedro S. Fadini, Antonio A. Mozeto,Antonio R. Cestari, Wagner A. Carvalho, “Use of a La(III)-modified bentonite for effective phosphate removal from aqueous media”, J. Hazard. Mater., 274 (2014) 124-131.

[19] O. Carp, CI. Huisman, A. Reller, Progress in Solid State 32 (2004) 33.

[20] S. Barama, C. Dupeyrat-Batiot, M. Capron, E. Bordes-Richard,O. Bakhti-Mohammedi, “Catalytic properties of Rh, Ni, Pd and Ce supported on Al-pillared montmorillonites in dry reforming of methane”, Catal. Today, 141 (2009) 385–392.

[21] Kumler, W.D.; Eiler, “TheAcid Strength *of* Mono *and* Diesters *of* Phosphoric Acid*”,* J. Am. Chem. Soc., 65 (1943), *2355*–2361.

[22] Z. Song, J. Hrbek, R. Osgood, “Formation of TiO_2 Nanoparticles by Reactive-Layer-Assisted Deposition and Characterization by XPS and STM”, Nano. Lett. , 5(7), (2005), 1327–1332.

[23] C.S.HE, X. Chang, Q. Huang, Q. Wang, A. Mei, P.K Shen, Nanoscale, 7 (2015)2856-2861.

[24] J.W. Kim, D.R. Peacor, D. Tessier, F. Elsass, “A technique for maintaining texture and permanent expansion of smectite interlayers for TEM observations”, Clays and Clay Miner., 43 (1995) 51-57.

[25] A. Gil, S.A.Korili, R.Turujilano, M.A.Vicente, “Pillared clays and related catalysts” (Springer Ed.), NewYork, Dordrecht Heidelberg London, 2010.

[26] L.P. Meier, R. Nüesch, “The lower Cation Exchange Capacity Limit of Montmorillonite”, *J. Colloid.* Interface Sci., 217 (1999) 77-85.

[27] H. Khalaf, O. Bouras and V. Perrichon, “Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian Bentonite”, MicroporousMesoporous Mater., 8 (1997), 141-150.

[28] Dan Zhao, Chuncheng Chen, Yifeng Wang, Hongwei Ji, Wanhong Ma, Ling Zang and Jincai Zhao, “Surface Modification of TiO_2 by Phosphate: Effect on Photocatalytic Activity and Mechanism Implication”, J . Phys. Chem. C, 112 (15) (2008) 5993–6001

[29] X.M. Chen, Z.J. Liu, J.T. Tang, C.L. Teng, T.J. Cai and Q. Deng, "La-modified mesoporous TiO_2 nanoparticles with enhanced photocatalytic activity for elimination of VOCs." J. Porous Mat., 22(2) (2014), 361-367.

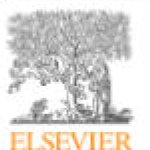
[30] Y. Y. Gurkan, E. Kasapbasi, Z. Cinar, "Enhanced solar photocatalytic activity of TiO_2 by selenium (IV) ion-doping: characterization and DFT modeling of the surface" , Chem. Eng.J., 214(2013), 34-44.

[31] A. Mills, S. Le Hunte, “An overview of semiconductor photocatalysis”, J. Photochem. Photobiol. A:Chemistry, 108 (1997), 1-35.

L'article de cette habilitation universitaire (édition : Elsevier , Catégorie : A)

ARTICLE IN PRESS

C.R. Chimie xxx (2016) 1–13



Contents lists available at ScienceDirect

Comptes Rendus Chimie

www.sciencedirect.com

Full paper/Mémoire

Dephosphatation under UV light of water by Ti-PILC with activation by secondary species (La, Se, and Rb)☆

Déphosphatation d'une eau polluée sous irradiation UV avec une argile montmorillonite intercalée au Ti activée par addition d'espèces secondaires (La, Se et Rb)

Siham Barama [a,*], Anne Davidson [b,**], Akila Barama [a], Hamza Boukhlouf [a], Sandra Casale [b,c], Christophe Calers [b], Dalil Brouri [b,c], Cyril Domingos [b], Amar Djadoun [d]

[a] Laboratoire des Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique (LMCCCO), BP 32 El Alia, 16123 Bab Ezzouar, Alger, Algeria
[b] Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS), UPMC Université Paris-6, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France
[c] CNRS UMR 7197, Sorbonne Universités, UPMC Université Paris-6, 4, place Jussieu, 75005 Paris, France
[d] Laboratoire de Géophysique, Département de Géologie, FSTGAT, USTHB BP32, El Alia, Bab Ezzouar 16123, Alger, Algeria

A R T I C L E I N F O

Article history:
Received 31 October 2015
Accepted 17 May 2016
Available online xxxx

Keywords:
Montmorillonite clay
Ti pillared clay
TiO_2 nanoflowers
UV photocatalysis
Dephosphatation
Oxygen adsorbed species

A B S T R A C T

Me/Ti-PILC catalysts (Me: La, Se, Rb) were prepared with 60% in weight of Ti-species and 3% in weight of Me-secondary species added under ultrasounds. All materials were characterized by XRF, XPS, XRD, BET, HR-TEM/EDS, FEG-SEM and UV-vis. Three kinds of Ti-oxide nanoparticles were identified: (1) Ti-pillars within the clay layers, (2) rutile nanoflowers, and (3) anatase. In UV-vis spectra, no significant change in the band-gap was observed. In La and Se samples, small variations of the anatase XRD lines are associated with cationic diffusion after deposition of secondary species and calcination. An O1s XPS-peak (533.5 eV) is attributed to oxygen vacancies generated by this diffusion. Phosphate photo-removal in water was studied using phosphoric acid solution (75.97 g L^{-1}). Dephosphatation is significantly improved in the presence of Me-species as La/Ti-PILC > Se/Ti-PILC > Rb/Ti-PILC > Ti-PILC. Partial dephosphatation by adsorption is possible in the dark but is strongly improved by UV irradiation. With a La catalyst and under UV irradiation, phosphates (6.6×10^{-3} mol L^{-1}) were recovered in less than 70 min. Therefore, Me/Ti-PILC have a great potential as photocatalysts for the treatment of wastewaters and the recovery of phosphates.